(19)日本国特許庁（ＪＰ）

(12) 公開特許公報（Ａ）

(11)特許出願公開番号
特開2000－227950
（P2000－227950A）

(43)公開日　平成12年８月15日(2000.8.15)

(51)Int.Cl.^{7}	識別記号	ＦＩ	ﾃｰﾏｺｰﾄﾞ(参考)
Ｇ０６Ｋ　19/06		Ｇ０６Ｋ　19/00	Ａ
7/10		7/10	Ｒ
19/00		Ｇ０９Ｃ　5/00	
Ｇ０９Ｃ　5/00		Ｇ０９Ｆ　3/00	Ｍ
// Ｇ０９Ｆ　3/00		Ｇ０６Ｋ　19/00	Ｑ

審査請求　未請求　請求項の数３　ＯＬ　（全 28 頁）

(21)出願番号　特願平11－374394

(22)出願日　平成11年12月28日(1999.12.28)

(31)優先権主張番号　０９／２２４６０６
(32)優先日　平成10年12月31日(1998.12.31)
(33)優先権主張国　米国（ＵＳ）

(71)出願人　590000846
イーストマン　コダック　カンパニー
アメリカ合衆国，ニューヨーク14650，ロチェスター，ステイト　ストリート343

(72)発明者　ケビン　ダブリュ．ウイリアムズ
アメリカ合衆国，ニューヨーク　14617，ロチェスター，セント　ポール　ブールバード　2595

(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬　（外５名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　転写可能な支持体及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】　物品表面の全部又は一部を覆い隠すことなく物品に暗号化データを適用すること。
【解決手段】　実質的に平らなシートの表面に、センサーで読み取ることができるドットコード又は二次元バーコードの形態で暗号化されたデータを有してなる転写可能な支持体。

【特許請求の範囲】

【請求項１】　実質的に平らなシートの表面に、センサーで読み取ることができるドットコード又は二次元バーコードの形態で暗号化されたデータを有してなる転写可能な支持体。

【請求項２】　実質的に平らなシートに、センサーで検出することができる材料で構成された暗号化データをドットコード又は二次元バーコードの形態で適用することを特徴とする、支持体の製造方法。

【請求項３】　実質的に平らなシートの表面に、センサーで読み取ることができるドットコード又は二次元バーコードの形態で暗号化されたデータを有してなる転写可能な支持体が表面に付着している物品。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、暗号化データを表面に有する転写可能な中間支持体、当該支持体が付着している物品、当該支持体の製造方法及び当該物品の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】写真プリントに限られず種々の物品の表面にデータを暗号化する必要がある。写真プリントの場合、データとして撮影時の露光条件のような画像捕捉情報や、時間と日付の刻印が含まれることがある。歴史的には、このようなデータはプリントの非画像面上に保存されている。これは二つの大きな問題を回避するためである。第一に、非画像データを担持するために必要とされる材料が可視性であるため原画を損なうことである。例えば、写真フィルムの裏面及び縁部にデータを暗号化する場合には磁性材料が有用である。しかしながら、時間や日付の暗号のようにデータ量が少ない場合、これを写真の画像面上に印刷することがある。このような少量のデータであってもプリント表面に存在することは好ましくはないことである。大きなデータファイルは禁止すべきである。裏面で暗号化する第二の理由は、材料の適合性である。非画像データを担持するいずれの材料も、現存する画像を構成する化学物質との化学的相互作用を防止すべく最適化される必要がある。この種の相互作用は、プリントの裏面でデータを暗号化することによりほとんど防止される。

【０００３】写真プリントの他にも物品表面にデータを暗号化する必要がある。このような物品として壁面、本の表紙、窓ガラス、等が挙げられるが、これらに限定はされない。これらの物品には、写真プリントにまつわる問題がさほど重大ではないものもある。最大の問題は、これらの物品に暗号化を施す方法及び手段である。すなわち、写真プリントの場合にはデータを暗号化するための手段としてジェット印刷法が好ましいことは明らかである。しかしながら、壁面や本のハードカバーに対してジェット印刷法を採用することは容易ではない。

【０００４】物品表面でデータを暗号化することは知られている。金融業界や出版業界ではインデックスやマーキングを目に見えない形で暗号化する方法がよく特許化されている（例えば、米国特許第５，６８３，８５５号参照）。郵便関係では、郵便物のマーキングに関する方法及び材料が多数知られている（例えば、米国特許第５，０９３，１４７号、同第５，５５４，８４２号、同第５，５４２，９７１号及び同第５，５０２，３０４号参照）。従来技術の多くは、物品にデータを暗号化するための直接印刷法である。例えば、米国特許第５，４０１，５６１号、同第５，６２９，５１２号、同第５，１３５，５６９号、同第５，４０９，７９７号及び同第５，５９９，６４９号を参照されたい。通常説明されている直接印刷法は感熱色素転写法、インクジェット印刷法及びＡｇＸ印刷法である。

【０００５】郵便物やカード素材のような物品の暗号化を行うための感熱色素転写法を含む技術は多数存在する。当該技術は、材料を受容体へ転写してマークの「後印刷」を「形成」することを記載する。従来技術の欠点は、印刷材料を受容するために同時最適化された平らなスチル媒体以外の物品にマーキングする手段を何ら提供しないことにある。従来技術は、プリンター内を容易に通ることができる物品しか記載していない。この問題は米国特許第５，５３２，１０４号で認識されている。当該米国特許明細書は、まず現存する画像の上に白色パッチをジェット印刷し、次いでこの白色領域にデータファイルを印刷する方法を開示している。この方法の問題は、このパッチ領域下の情報が失われること、別言すれば、原画が損なわれることである。原画の観察できなくてもよい領域はわずかしかないので、記録できるデータ量が制限されることは明らかである。大きなデータブロックは禁止すべきものである。米国特許第５，５４９，９５２号、同第５，６１６，４５０号及び同第５，６１６，４４７号に光ディスクのラベルにジェット印刷することが記載されている。これらの特許明細書は、美的、芸術的又は広告的な目的のために光ディスクの表面に絵柄やロゴを印刷することに関するものである。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、多種多様な物品の表面で暗号化データを保存する必要がある。しかしながら、一般に従来技術の方法では、物品表面の全部又は一部を覆い隠す（写真プリントの場合、画像を妨害することになる）ことなく、物品に暗号化データを適用することができない。さらに、従来のプリンターを通すことが困難又は不可能である物品に対して暗号化データを適用する必要もある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】本発明の一側面によると、ドットコードや二次元バーコードのような二次元暗号化として暗号化されたデータを転写可能な中間支持体

の上に保存する方法が提供される。本発明の別の側面によると、当該転写可能な中間支持体はその暗号と共にそっくりそのまま最終物品へ転写されることができる。

【０００８】本発明の別の側面によると、当該転写可能な支持体の上に二次元データを保存するのに用いることができる材料が提供される。好適な具体的態様として、当該材料が肉眼では見えないため、当該物品の通常の観察条件下での通常の観察を妨害することのない態様がある。別の具体的態様として、暗号化データは目に見えるが、他の画像又はデータに対して控えめな場所に配置されている態様がある。当該転写可能な中間支持体は、その使用法に応じて、又は暗号化を必要とする物品に応じて、透明であってもなくてもよい。本発明の別の側面によると、暗号化対象の物品は当該中間支持体を受容することができる。

【０００９】本発明のさらなる側面は、実質的に平らなシートの表面に、センサーで読み取ることができるドットコード又は二次元バーコードの形態で暗号化されたデータを有してなる転写可能な支持体を構成とする。本発明のさらに別の側面は、実質的に平らなシートに、センサーで検出することができる材料で構成された暗号化データを適用することを特徴とする支持体の製造方法を構成とする。本発明の別のさらなる側面は、実質的に平らなシートの表面に、センサーで読み取ることができるドットコード又は二次元バーコードの形態で暗号化されたデータを有してなる転写可能な支持体が表面に付着している物品を構成とする。本発明の追加の側面は、実質的に平らなシートの表面に、センサーで読み取ることができるドットコード又は二次元バーコードの形態で暗号化されたデータを有してなる支持体を物品の表面に適用することを特徴とする、データを物品に適用する方法を構成とする。

【００１０】本発明は、写真プリント、壁面、製本された本、オーディオアルバムカバー、写真用アルバム内の透明な綴じ込み、等にデータを暗号化するための支持体、物品及び方法を提供するものである。付随する利点として、データを形成するために印刷される材料を、最終物品に既に含まれている現存の材料との負の相互作用を極力抑えるべく最適化する必要がなくなることが挙げられる。

【００１１】

【発明の実施の形態】本発明は、実質的にすべての物品に暗号化データを適用する手段を提供するものである。その例として、壁面、窓ガラス、製本前の本及びブックカバー、写真プリント及びフィルム、コンピュータースクリーン、木製及びプラスチック製物品、セラミック製物品、例えば、コーヒーカップ、セラミック製調理器具、等、及び写真用アルバムの綴じ込み材料、等が挙げられる。本発明による転写可能な中間支持体は、平らなシートであればいずれのものであってもよく、例えば、普通紙、インクジェット用光沢紙、感熱転写受容体用紙、常用の印画紙をはじめとする紙や、透明シート、ステッカープリント、等であることができる。暗号化データを含む転写可能な支持体は、そっくりそのまま最終物品へ転写されることができる。

【００１２】転写可能な支持体は透明であっても不透明であってもよい。その透明度又は不透明度は、支持体に用いられる材料の適切な選択及び／又は支持体の厚さによって調節することができる。一般に、データは支持体の片面上で暗号化され、その反対面には当該支持体をその基礎となる物品に付着させるための接着剤が設けられる。本発明の具体的態様の一つに、透明支持体の接着剤を含む面側でデータを暗号化するものがある。当該支持体を物品に適用した時、そのデータは支持体と物品の間に位置することとなるので、データは、例えば環境条件、湿分又は摩擦から保護される。同様に、基礎となる物品の上に転写可能な支持体が存在することはその基礎となる表面を保護することとなる。例えば、データを暗号化した透明支持体を写真表面上にラミネートすると、その写真の画像色素を保護することができる。基礎となる物品に適用した後にデータを変更したり支持体にデータを追加したりすることが望まれる場合もある。適当な接着剤を使用することにより、支持体を、基礎となる表面又は物品に損傷を与えることなく剥がすことができる。一つの物品に転写可能な支持体を二以上付着することもできるということを理解されたい。

【００１３】暗号化データに用いられる材料は、電磁スペクトルの可視領域の（すなわち、４００ｎｍ～７００ｎｍの範囲内の）光を、あったとしてもほとんど吸収しないことが必要である。本発明の好ましい具体的態様として、当該材料がスペクトルの赤外（ＩＲ）領域で吸収又は放出するもの、特に８００ｎｍ～１２００ｎｍに含まれる光を吸収するものが挙げられる。当該材料は８５０ｎｍよりも長い波長の光を吸収することが好ましい。本発明の特定の具体的態様として、当該材料がスペクトルの紫外（ＵＶ）領域（すなわち、４００ｎｍよりも短い波長）において吸収又は放出するものが挙げられる。

【００１４】本発明の特定の具体的態様に、目に見えない材料が発光性材料であるものがある。発光性材料とは、光を吸収した後、電磁スペクトルの別の領域における何らかのセンサー装置で検出され得る光を放出する材料として定義される。ほとんどの発光性材料はある特定の波長の光を吸収しそれよりも長い波長の光を放出するが、本発明の材料はこのような制限に拘束されるものではない。実際には、その反対の事象が当てはまるような材料であっても本発明の目的にとっては有用となる。このような材料を本明細書ではアップコンバーター又はアップ変換材料と呼ぶ（アップコンバーター系については Indian J. of Pure and Appl. Phys., 33, 169-178 (1995)参照）。目に見えない発光性材料は、色素、顔料そ

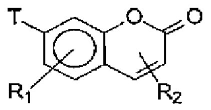
の他所望の吸収特性を有する材料であることができる。また、蛍光色素は、当該データをセンサーで検出できるような濃度において電磁スペクトルのＵＶ、可視又は赤外のいずれかの領域で吸収することができる。

【００１５】本明細書中の用語「目に見えない材料」は、スペクトルの可視領域の光はほとんど吸収しないが、ＩＲ領域又はＵＶ領域では吸収を示す材料を意味するものとする。当該材料が可視領域の光を多少は吸収する場合には、その材料はそれがセンサーで検出され得る範囲において比較的低濃度で使用すべきである。下記の材料は本発明の実施に有用である。材料１は、適当な光源で照射した時に電磁スペクトルの可視領域又は近赤外領域において蛍光を発する典型的なＵＶ吸収性又は可視光吸収性の材料のリストを含む。

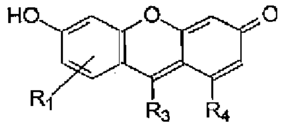
【００１６】

【化１】

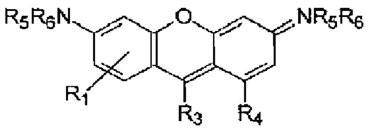
材料 1



A



B

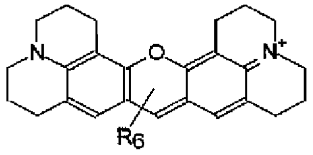


C

【００１７】化合物Ａ、Ｂ、Ｃは、それぞれクマリン類、フルオレセイン類及びローダミン類を一般的に示すものである。上記種類の色素はその生物学的用途について検討がされている（Appl. Phys. B56, 385-390 (1993)）。これらの分子は発光性が高く、本発明において有用となり得る。R_1 は、水素、置換アルキル（過ハロゲン化体、分岐体、飽和体もしくは不飽和体）、ハロゲン原子（Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、アリール基（フェニル、ナフチル、ピリジル、チエニル、フリル、等）、アシル（アミド、エステルもしくはカルボキシ）、スルホン酸基もしくはスルホン酸誘導体（スルホンアミド、ハロゲン化スルフリル）、ニトロ又は置換エーテル基をはじめとする任意の基を表す。一般に、R_1 は、当該化合物の発光性を維持するものであればどのような基であってもよい。Ｔは、ＯＨ基、置換又は無置換アミノ基、当該アミノが縮合その他のいずれかの環の一員である置換アミノ基のいずれかを表す。R_2 は、任意の置換アルキル、アリール又はアシル基であることができる（この位置では過フッ素化アルキル基が特に有用である）。R_3 は水素又は置換アルキルであることができる。R_3 がアリール又はＣＮである場合、これらの色素は本発明に特に有用であり、これらの色素は電磁スペクトルのＩＲ領域において吸収を示す。R_4 は任意の置換アルキル、アリール又はアシル基であることができる（この位置では過フッ素化アルキル基が特に有用である）。R_5 及びR_6 は水素原子又は任意の組合せのアルキル基であることができる。R_5 及びR_6 は、任意の環（例、ピロール、ピリミジン、モルフォリン又はチオモルフォリン）を形成するのに必要な基を表すことができる。R_5 及びR_6 は、下記一般式で示すようなフェニル環に縮合した二環式環系の一部であってもよい。

【００１８】

【化２】



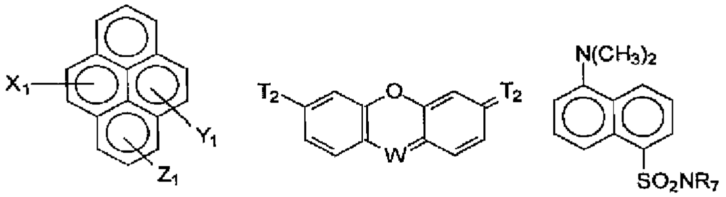
D

【００１９】この種の縮合分子の使用を説明している文献が論評されている（Tetrahedron,Vol. 34, No. 38, 6013-6016 (1993)）。さらに、関連材料の吸収及び蛍光特性に対する環状化の影響についても論述されている（J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 853-856 (1996)）。

【００２０】

【化３】

材料 2

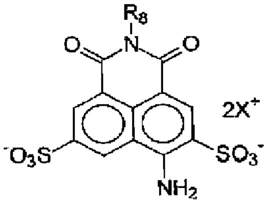


E　F　G

【００２１】本発明には材料２に示したような芳香族化合物（特に多環式芳香族）が有用である。X_1 、Y_1 、Z_1 は、当該化合物を発光性とするものであればどのような基であってもよい。式Ｆにおいて、T_2 は任意の置換もしくは無置換アミノ又は置換もしくは無置換酸素を表し、またＷは炭素又は窒素であることができる。これらの化合物は、X_1 、Y_1 又はZ_1 が、化合物Ｇとして示したいわゆる「ダンシル」分子に示したように同一分子上の供与体基及び受容体基である場合に特に有用である。縮合芳香族化合物の例としてアントラセン、ピレン及びそれらのベンゾ誘導体が挙げられる。これらの材料は、単独で使用しても、発光性の錯体を形成するための多成分と組み合わせて使用してもよい。水性インク組成物においてはスルホン化ポリ芳香族化合物が特に有用である。ルシフェール(Lucifer) イエロー（Ｈ）色素は水溶性であることが多く且つ比較的安定であるため、生物学的ステインとして有用である（Nature, 292, 17-21 (1981)）。

【００２２】

【化４】



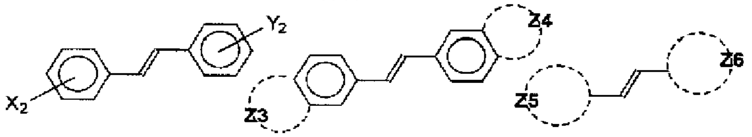
H

【００２３】本発明においては、上式中、R_8 は任意のアルキルであり、X^+ は当該負電荷とのバランスをとるのに必要なカチオンを表す市販のルシフェールイエロー色素（Ｈ）が有用である。この種の分子及びその発光特性の感熱転写用途に用いる場合の利点が米国特許第４，８９１，３５１号に記載されている。

【００２４】

【化５】

材料 3



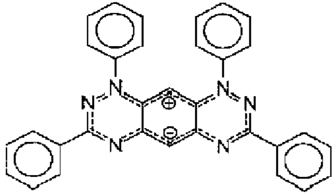
I　J　K

【００２５】本発明にはスチルベン系の色素（材料３）も有用である。これらの色素は、紙素材の蛍光増白剤として商業上非常に一般的に用いられている（蛍光性スチルベン系発光体の優れた論評としてColourage 47-52 (1995)参照）。本発明では、X_2 及び／又はY_2 は、ＵＶ又は短波長可視領域での当該発色団の吸収を促進し且つ続いて可視領域で発光するものであればいずれの置換基又は基であってもよい。そのような例として、ハロゲン（Ｃｌ、Ｉ、等）、有機溶解性を高めるために用いることができるアルキル（メチル、エチル、ブチル、イソアミル、等）、水溶性を高めるために用いることができるスルホン酸及びその誘導体、溶解性の他にオリゴマー化又はポリマー化の位置として用いられるカルボン酸基が挙げられるが、これらに限定はされない。また、溶解性目的やポリマー化のための基を結合するために用いることができ、さらに吸収特性を操作するために用いることもできるアミン誘導置換基も有用である。本発明の目的には、X_2 とY_2 が、同一分子において供与体分子及び受容体分子を可能ならしめる基を含んでなる場合が特に有用である。構造体Ｊ及びＫでは、Ｚ３、Ｚ４、Ｚ５及びＺ６は、当該材料が発光性である限り、任意の大きさ又は置換を有する環を形成するのに使用できる任意の原子を表す。構造体Ｋの場合、Ｚ５及びＺ６が、当該化合物の蛍光性を高める複素芳香核、例えばベンゾオキサゾリウム、ベンゾチアゾリウム、ベンズイミダゾリウム又はこれらのナフタレン誘導体、を表す場合に注目すべきである。

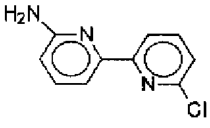
【００２６】

【化６】

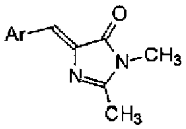
材料 4



L



M



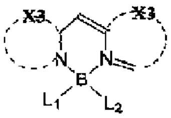
N

【００２７】蛍光性の高いアミン複素環が最近の学術文献に論述されており、本発明において特に有用である。材料４には、学術文献に記載されているより最近に発見された化合物のいくつかが含まれる。蛍光性の高い（φ～０．３３）新規なテトラフェニルヘキサアザアントラセン（ＴＰＨＡ，Ｌ）は大気中で安定で、４００℃まで熱的に安定である（J. Am. Chem. Soc. 120, 2989-2990 (1998) 及び含まれる文献参照）。このような特性は、記録の安定性が重要な問題となるであろうデータの暗号化にとって極めて有用となる。ジアミノビピリジン化合物Mは、蛍光性の高いこと（φ～０．８）がわかり、そしてこれらの発色団を本発明にとって好ましいものとする光学特性である実質的なストークスのシフト（$\Delta\lambda_{em\text{-}abs}$～１００ｎｍ）を示す（J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 613-617 (1996)参照）。ベンズイミダゾロンＮも、特定の環境に包含された時に高い蛍光性（φ～０．８）を示す（類似化合物の合成を記述する最近の論文についてはTetahedron Letters, 39, 5239-5242 (1998)参照）。芳香族基（Ar）は単純なフェニル基であってもよいし、より複雑な複素芳香族基（イミダゾロ、ベンゾオキサゾロ、インドール、等）であってもよい。材料５は、本発明において説明した用途に有用な別の部類の色素の一般式を含む。

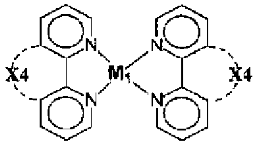
【００２８】

【化７】

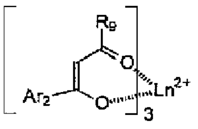
材料 5



O



P



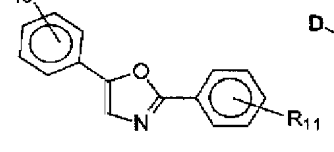
Q

【００２９】化合物Ｏ、Ｐ及びＱは、本発明の範囲に包含される数種の含金属色素を表す。化合物（Ｏ）のようなホウ素錯体は蛍光性が非常に高く、安定で、そして市販の材料から容易に合成される（生物学的使用に関する蛍光性ホウ素錯体の利点を説明する文献については、J. Am. Chem. Soc. 116, 7801-7803 (1994) 参照）。Ｘ３は芳香環又は複素芳香環を形成するのに必要な原子群を表し、L_1 及び／又はL_2 はハロゲン、エーテルその他一般にホウ素金属に対して親和性を示す任意の配位子であることができる。（Ｐ）のようなビピリジル金属錯体は学術文献において発光性であるものとして記載されている（発光性材料のセンサーにおける一般的使用を論述したものとして、Chem. Rev., 97, 1515-1566 (1997)参照）。記載されている光学特性より、このような錯体は本発明にとって有用であることが想定される。Ｘ４は、フェナントロリン錯体を形成する芳香族縮合環又はビピリジル官能価の回転を制限し得る飽和環のいずれかを形成する原子であることができる。M_1 は、発光性錯体を提供する任意の金属（例、Ｒｕ又はＲｅ）を表すか、又はビピリジル配位子と錯体化した時に写真様式で発光を停止させる金属を表す。化合物（Ｑ）は、感熱転写式画像形成法に有用であることが他者により記載されているランタニド錯体を表す（米国特許第５，００６，５０３号）。ランタニド金属錯体系色素はＵＶ吸収性を示し、ストークスのシフトが大きいことが典型的である。

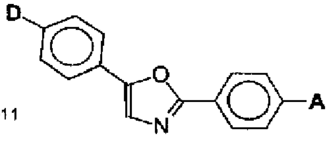
【００３０】

【化８】

材料 6



R



S

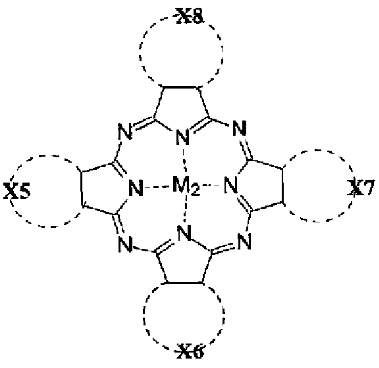
【００３１】一般に材料６に示した、フェニルオキソゾリウム化合物のような色素は蛍光性が高く、しかも蛍光

シグナルの寿命が長いという特徴を付加的に有する（Photochemistry and Photobiology, 66(4), 424-431 (1997)参照）。構造体Ｓに示したように同一分子においてＲ基が供与体（Ｄ）基及び受容体（Ａ）基を表す場合、これらの材料は優れた発光特性を示す。実際、特定の溶剤環境下では高い蛍光量子収率（ϕ_F ～０．９１）が得られる（例えば、上記文献参照）。上記の例で説明した材料は、電磁スペクトルのＵＶ領域又は可視領域のいずれかにおいて光を吸収したものである。これらの材料は、本発明において説明した用途に使用する場合にいくつかの利点を有する。当該材料は大気環境下で安定な場合が多く、非写真用途で広範囲に用いられており、最終的に良好な光学特性（例、大きなストークスのシフト、高い蛍光量子収率（ϕ_F ）、長い励起状態寿命（τ）、等）が得られるため、市販されている。次の一連の例に含まれる材料はＩＲ領域の光を吸収し、ほとんどの場合、さらに長波長のＩＲ領域において放出する。これらの材料は、物品上に存在し得るその他の着色剤の吸収領域を超えた領域で放出するため、ＩＲ発光材料は背景となる着色剤から一層容易に検出することができる。以下の数種類の材料は本発明に有用な典型的ＩＲ材料である。

【００３２】

【化９】

材料 8



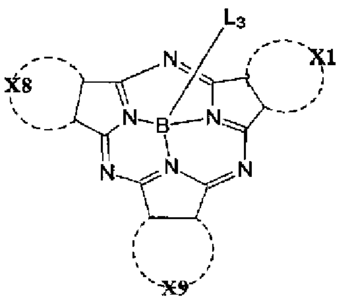
T

【００３３】材料８は、フタロシアニン化合物又はナフタロシアニン化合物を示す一般構造式を含む。フタロシアニン類は写真産業界では周知である（これらの化合物及びその基本的発光特性の歴史的文献については、Molecular Luminescence: An International Conference, New York, W. A. Benjamin, 295-307 (1969) 参照）。これらは導電性用途において、フォトサーモグラフィー印刷用の吸収体色素として及びインクの着色剤として使用されている（一般文献として Infrared Absorbing Dyes: Topics in Applied Chemistry, Masaru Matsuoka編, New York, Plenum Press, 1990の第５章及び第９章参照）。フタロシアニン類及びその拡張類自体のナフタロシアニン類の周知の特性のいくつかは、特定の種類については蛍光効率が高いこと（Dyes and Pigments, 11, 77-80 (1989) 参照）、熱安定性に優れること（Aust. J. Chem., 27, 7-19 (1974) 参照）、そして光安定性に優れること（最近の刊行物についてはDyes and Pigments, 35, 261-267 (1997) 参照）である。これらの特性は、本発明において説明したように、大量のデータを長期間にわたり保存するための理想的な材料をもたらす。化合物Ｔはフタロシアニン又はナフタロシアニンの一般構造式を示す。Ｘ５、Ｘ６、Ｘ７及びＸ８は環を形成するのに必要な原子群を表す。当該環は、フェニル、１，２−縮合ナフチル、１，８−縮合ナフチル、のような芳香族もしくは複素芳香族であるか、又はフルオロアントロシアニンのようなさらに大きな縮合ポリ芳香族である場合が多い。当該環は、当該材料が発光性を示す限り、本発明の精神に包含されるどのような様式において置換されていてもよい。実際には、置換を変更することにより、物理特性（例、光安定性、溶解性）を減衰させることも、材料の光学特性（例、蛍光効率又はストークスのシフト）を増強させることも可能である。当該環に官能基を含めて、それによりオリゴマー化を達成することもできる。Ｘ５～８基は同一であっても異なってもよく、それぞれ対称又は非対称の材料をもたらす。金属原子（M_2 ）は、発光性材料をもたらすものであればどのような金属であってもよい。金属（M_2 ）は二つの水素原子を表すこともあり、その場合これらの材料は通常「非含金属」（ナ）フタロシアニンと呼ばれる。金属の中には、色素の特性を変更させる追加の官能基を付けるのに有用な「アキシャル」配位子（例、Ａｌ及びＳｉ）をさらに有することができるものもある。さらに、これらの基は、発色団の発光特性を乱し得る発色団の凝集を防止する。これらの配位子は、これらの材料をオリゴマー化するための結合点（Thin Solid Films, 299, 63-66 (1997) 参照）又はデンドリマーを創出するための結合点（Angew. Chem. Int. Ed.37 (8), 1092-1094 (1998)参照）としても有用である。関連する材料種を材料９に示す。化合物Ｕは「サブ」フタロシアニンとして分類される（これらの材料の合成及び特性に関する論説については J. Am. Chem. Soc. 118, 2746-2747 (1996)参照）。フタロシアニンについては、これらの材料は蛍光性が非常に高い（φ～０．８０）。実際、これらの材料は非対称フタロシアニンを合成するのに有用である。適切な置換基を有するサブ−ナフタロシアニンは、類似のナフタロシアニンよりも大きくない場合には匹敵するストークスのシフトを示し、また近ＩＲ領域で吸収を示すことができる。

【００３４】

【化１０】

材料 9



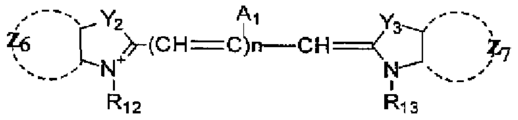
U

【００３５】基L$_3$ は、フタロシアニン上のアキシャル置換基と同様に、当該材料の特性を変更するのに有用となり得る。また、フタロシアニンと同様に、これらの基は発色団の発光特性を乱し得る発色団の凝集を防止することが予測される。

【００３６】

【化１１】

材料 10



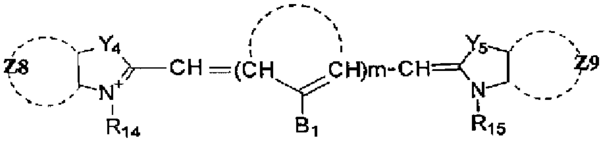
V

【００３７】構造式Ｖに示したようなシアニンは発光性であって、本発明に有用である。上記構造式中、ｎは０又は任意の整数（例、１～４）であることができ、またＡは、中心鎖の炭素又は原子に付加されている基である。基Ａは任意のアルキル基、芳香族基又は複素芳香族基であることができる。Ａは、当該色素が発光性である限り、任意の基であることができる。Y$_2$ 及びY$_3$ は、各々独立に、Ｎ、Ｏ、Ｓ、Ｓｅもしくは Ｔｅ、当業者であればインドール環として十分に認識しているインドール核を形成する追加のＣ（アルキル）$_2$ であることができる。さらに、Y$_2$ 又はY$_3$ が窒素である場合には、それは当業者であればイミダゾリウム環として認識できるものを形成するに適した基で置換される。Z$_6$ 及びZ$_7$ は、飽和芳香族環又は不飽和非芳香族環を形成するのに必要な原子群を表す。そのように形成された環はフェニル、ナフチルその他任意の縮合環であることができる。同様に、当該環は任意の芳香族又は非芳香族の異種原子含有環（例、ピリジル、キノイル、等）であることができる。R$_{12}$又はR$_{13}$は、当業者であれば周知の可能な任意の窒素置換基を表す。例えば、R$_{12}$又はR$_{13}$は、各々独立に、飽和置換又は無置換アルキル（例、メチル、エチル、ヘプタフルオロブチル、等）又は不飽和アルキル（例、ビニル、アレリック(allelic) 、アセチリニック）であることができる。R$_{12}$とR$_{13}$は荷電基（カチオン性、アニオン性又はその両方）であってもよい。R$_{12}$及び／又はR$_{13}$が荷電しており正味の電荷が色素上に存在する場合には、当業者であれば当該電荷のバランスをとるためのカウンターイオンの組合せが存在することは自明である。例えば、R$_{12}$とR$_{13}$が共にスルホアルキルである場合、発色団上の正味の電荷は－１となり得るので、適当なカチオン（例、Ｎａ$^+$ 、Ｋ$^+$ 、トリエチルアンモニウム、等）で電荷のバランスがとられる。同様に、R$_{12}$とR$_{13}$がメチルのような単純な非荷電アルキル基である場合には、当該色素の正味の電荷は＋１となり得るので、陰性のアニオン（例、ペルフルオロブチレート、Ｉ$^-$ 、ＢＦ$^{4-}$、等）で電荷のバランスをとる必要がある。R$_{12}$とR$_{13}$は、当該材料をオリゴマー又はポリマーに取り込むために必要な基であることもできる。当該色素はポリマーの骨格に取り込まれることも、また側鎖となることもできる。さらに、当該ポリマーはこの材料を非共有結合力（電荷－電荷相互作用、封入、等）で取り込むこともできる。長鎖シアニンはブリッジ化されていることが多い。

【００３８】

【化１２】

材料 11



W

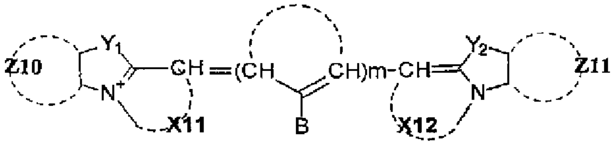
【００３９】このようなブリッジ化が安定化効果を有することは公知であり、このように安定化された色素は好ましい具体的態様である。ブリッジは、任意の大きさの、好ましくは５員、６員又は７員の任意の飽和構造体であることができる。このような環は通常の基、アルキル（例、メチル、ｔ－ブチル）、カルボン酸（及びその誘導体）、スルホン酸（及びその誘導体）、ハロゲン、芳香族並びに複素芳香族で官能化されていてもよい。基Ｂは通常の鎖置換基、ハロゲン（好ましくはＣｌ）、フェニル、ヘテロアリール（例、フリル、チエニル、等）、エーテリール(ethereal)（例、エトキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ）、バルビツレート、メルカプト（例、チオフェノキシ、チオベンジルオキシ、等）、アミノ（例、アニリノ、等）であってもよい。B$_1$ はオリゴマー化又はポリマー化のための結合点を表すことができる。ｍは１～３の整数を表し、このようなブリッジを含む色素は当該技術分野では周知である。Ｚ基は縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。各Ｚ基は、当該色素を発光性にするものであればどのような環でも表す。Y$_4$ とY$_5$ は、典型的な色素核を形成するのに必要な原子群を表し、当該材料を発光性にするものであればどのような原子群であってもよい。材料１２は別の有用な特徴を例示するものである。すなわち、Ｘ１１及びＸ１２

は、ヘテロ核の窒素原子から発色団鎖へかけての環を形成するのに必要な原子群を表す。典型的には、５員環又は６員環を形成する。材料１１及び１２に示したような発色団の剛直化(ridigization)は発光性を増強することが知られている。

【００４０】

【化１３】

材料 12



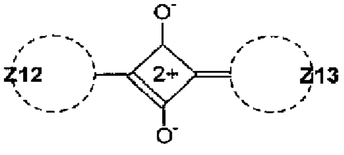
X

【００４１】別の周知の種類の発光性材料を材料１３に示す。この種の材料はスクアレイン色素又はスクアリリウム色素として知られている。感ＩＲ性ＡｇＸ用途においてハレーション防止用に有機可溶化スクアレインを使用することが記述されている（国際公開ＷＯ９６／３５１４２）。これらの色素は、レーザーでアドレス可能な画像形成要素におけるＩＲ吸収性要素として使用することも開示されている（欧州特許出願公開ＥＰ０７６４８７７Ａ１）。

【００４２】

【化１４】

材料 13



W

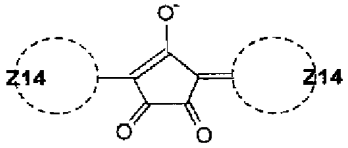
【００４３】スクアレイン色素は、本発明のどの材料にとっても好ましい別の特徴である熱安定性のよいことがよく知られている。Ｚ１２及びＺ１３は、各々独立に、任意の置換芳香族又は複素芳香族核を表す。典型的な芳香族核としてフェニル、ナフチル、ピリリウム、チオピリリウムその他当該材料が発光性となる又はスペクトルのＩＲもしくはＵＶ領域の波長において吸収を示す任意の基が挙げられる。複素芳香族環は、ベンゾオキサゾリウム、ベンゾチアゾリウム、キノリンその他当該材料が発光性となる任意の基であることができるが、これらに限定はされない。中心の環は負荷電酸素（Ｏ$^-$ ）を特徴とする必要はないことにも注目すべきである。実際、中心鎖原子が炭素（米国特許第５，２２７，４９９号）又は窒素（米国特許第５，２２７，４９８号）のいずれかであるスクアレインが開示されている。

【００４４】別の種類のＩＲ材料を材料１４に示す（光学記録材料においてスクアレイン色素及びクロコニウム色素を使用するメリットを論説している文献については、Sensors and Actuators B, 38-39, 202-206 (1997)及びSensors and Actuators B,38-39, 252-255 (1997)参照）。クロコニウム色素はスクアレイン色素同様に、本発明のどの材料にとっても好ましい別の特徴である熱安定性のよいことがよく知られている。Ｚ１２及びＺ１３は、各々独立に、任意の置換芳香族又は複素芳香族核を表す。典型的な芳香族核には、フェニル、ナフチルその他当該材料が発光性となる任意の基、ピリリウム、チオピリリウムが含まれる。複素芳香族には、ベンゾオキサゾリウム、ベンゾチアゾリウム、キノリンその他当該材料が発光性となる任意の基が含まれるが、これらに限定はされない。

【００４５】

【化１５】

材料 14



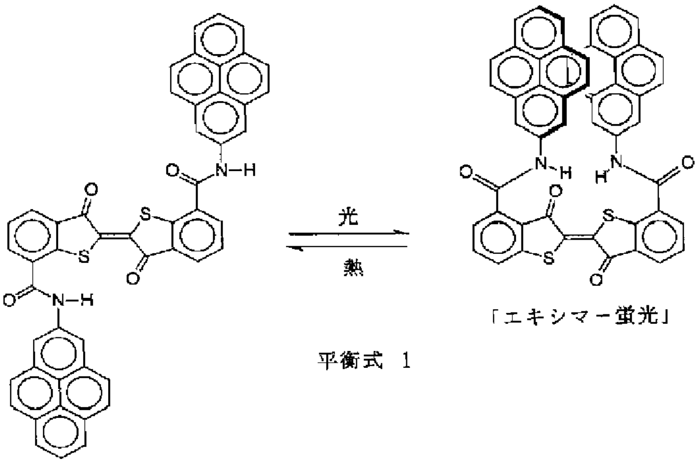
X

【００４６】上述の材料は固有の発光特性を有するものである。しかしながら、本発明を実施する場合、発光性を固有しないが活性化後に発光性となるような材料を使用することもできる。当該技術には本記述に適合する材料の例が多数ある。材料１５、１６及び１７はより一般的な材料のうちの三つを代表するものである。その他の材料も存在し、それらを得るための各方法も公知である。一般にこれらの材料は、活性化工程の結果として発光性材料が得られるならば本発明にとって有用であると考えられる。最も一般的な活性化工程の中には、光の使用（当該材料は「フォトクロミック」と呼ばれる）、化学試薬の使用（通常何らかの酸化剤により「ロイコ」色素を酸化する）、熱の使用（例、サーモグラフィック）、別の剤との反応の使用（例、写真現像剤を伴うカプラー）又は「ホスト－ゲスト」もしくは「分子認識」としばしば呼ばれる二種以上の剤の間の非共有性相互作用（例、金属錯体化、発色団－発色団間相互作用、カプラー－現像剤間反応、等）が含まれる。

【００４７】

【化１６】

材料 15

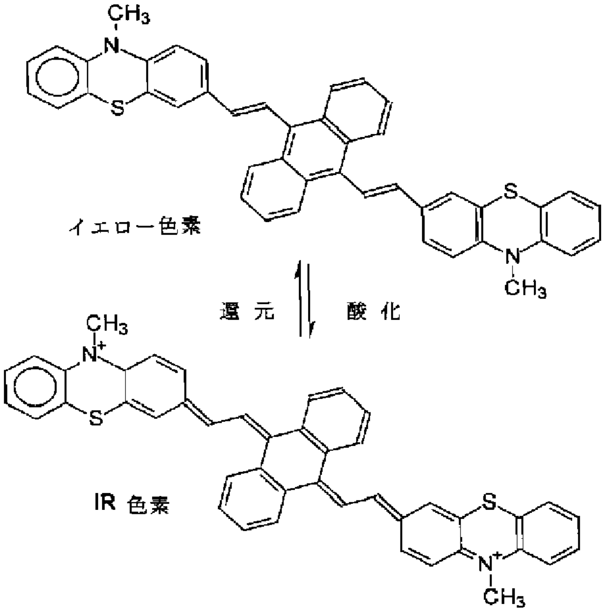


平衡式 1

【００４８】平衡式１は、ある材料が光変換で新たに「エキシマー蛍光」を示す材料になることを示すものである（J. Chem. Soc. Chem. Commun., 591 (1992)）。当該過程は、容易に発光性材料となり得る新規材料を得るために光を使用する。上記の例では、本発明に関連する第二の点が例示される。すなわち、第二の刺激（上記例では熱）を利用することにより、材料を着色（又は発光性）状態から無色（又は非発光性）状態へとリバースさせることができる。本発明においては、暗号化を必ずしも発光性材料に直接よる必要はなく、発光性バックグラウンドからその発光性を除去することも可能である。

【００４９】

【化１７】



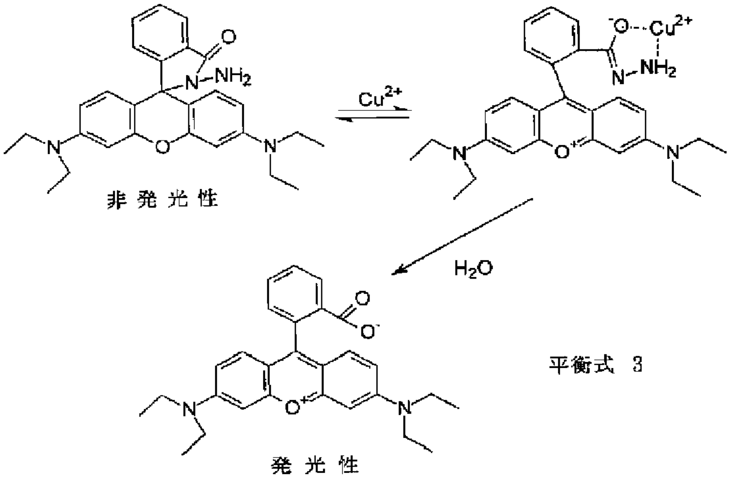
平衡式 2

【００５０】平衡式２は材料の活性化の別の種類を示す（Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36(24) 2817-2819 (1997)）。材料（又はその発光）を酸化還元化学反応によって「オン・オフ」することができる。酸化は、分子性酸化剤による単純な塗布後反応又はより複雑な写真処理（発色現像主薬酸化体の発生）により起こすことができる。平衡式２は可逆系の可能性を例示するものでもある。平衡式３は、発光性化合物を発生させるさらに別の可能な方法を例示するものである。この方法は、非発光性成分（色素配位子）の他（Ｃｕ$^{2+}$イオン）による選択的錯体化（「分子認識又はホスト－ゲスト」）によりこの場合には当該材料を発光性材料に変換するものである

(Angew. Chem. Int. Ed. 37, 772-773 (1998))。この例は、リバースの可能性のない新規材料の形成を示すものである。しかしながら、分子認識を利用して非発光性材料へ戻すことができる一過性の発光性種を形成できることも周知である(J. Mater. Chem., 8(6), 1379-1384 (1998) に記載の最近の文献参照)。完全を期すため、発光性材料を非発光性材料へ変換することにより暗号化を達成できることも認められる。これらの材料が発光する機構又は発光しない機構及びそれらの物理的属性については十分に検証されている(Chem. Rev., 97, 1515-1564 (1997))。本文献に記載されている発光を得るための材料及び方法は本発明を実施する上で有用である。しかしながら、本発明は、これらの材料を利用して物品表面でデータ、特に大きなデータブロックを暗号化することに関する。

【００５１】

【化１８】

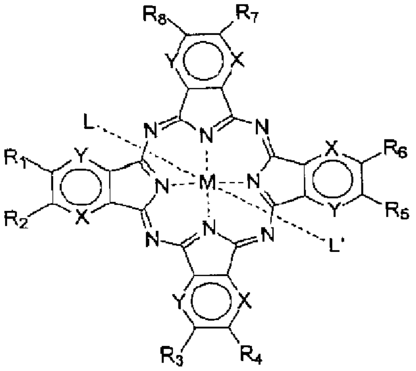


平衡式 3

【００５２】本発明において使用できる具体的な材料を以下に示す。

【００５３】

【化１９】

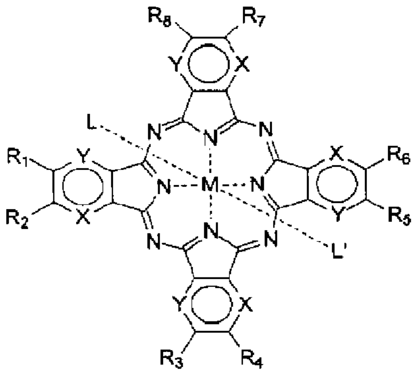


化合物	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	X	Y	M	L	L'
I-1	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Al	Cl	-
I-2	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Al	OR^a	-
I-3	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	H2	-	-
I-4	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Si	Cl	Cl
I-5	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Si	OH	OH
I-6	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Si	OR^a	OR^a
I-7	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Mg	-	-
I-8	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Zn	-	-
I-9	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Mn	-	-
I-10	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Eu	-	-
I-11	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Yb	-	-
I-12	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	[illegible]	-	-

a:Rは、任意の置換アルキル基（メチル、エチル、n−ブチル、t−ブチル、イソアミル、等）、任意の置換シリル基（トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリクロロシラン、トリエトキシシラン、等）又は上記化合物をオリゴマー化するもしくは色素凝集を防止するために使用できる任意の基、であり得る。

【0054】

【化20】

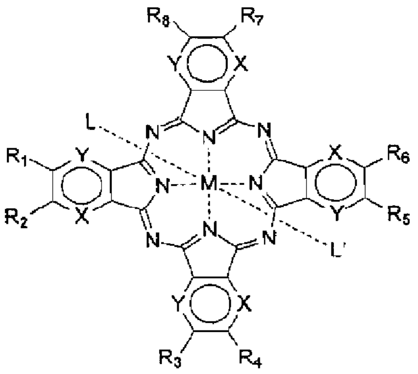


化合物	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	X	Y	M	L	L'
I-13	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	Al	Cl	-
I-14	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	Al	OR^a	-
I-15	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	H2	-	-
I-16	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	Si	Cl	Cl
I-17	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	Si	OH	OH
I-18	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	Si	OR^a	OR^a
I-19	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	Mg	-	-
I-20	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	Zn	-	-
I-21	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	Mn	-	-
I-22	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	Sn	-	-
I-23	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	CH	Eu	-	-
I-24	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	Yb	-	-

a:Rは、任意の置換アルキル基（メチル、エチル、n−ブチル、t−ブチル、イソアミル、等）、任意の置換シリル基（トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリクロロシラン、トリエトキシシラン、等）又は上記化合物をオリゴマー化するもしくは色素凝集を防止するために使用できる任意の基、であり得る。

【0055】

【化21】

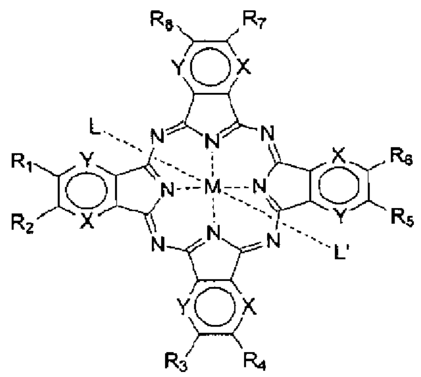


化合物	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	X	Y	M	L	L'
I-25	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Al	Cl	-
I-26	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Al	OR^a	-
I-27	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	H2	-	-
I-28	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Si	Cl	Cl
I-29	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Si	OH	OH
I-30	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Si	OR^a	OR^a
I-31	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Mg	-	-
I-32	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Zn	-	-
I-33	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Mn	-	-
I-34	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Eu	-	-
I-35	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Sn	-	-
I-36	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	SO_3^-	H	CH	CH	Yb	-	-

a:Rは、任意の置換アルキル基（メチル、エチル、ｎ－ブチル、ｔ－ブチル、イソアミル、等）、任意の置換シリル基（トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリクロロシラン、トリエトキシシラン、等）又は上記化合物をオリゴマー化するもしくは色素凝集を防止するために使用できる任意の基、であり得る。

【００５６】

【化２２】

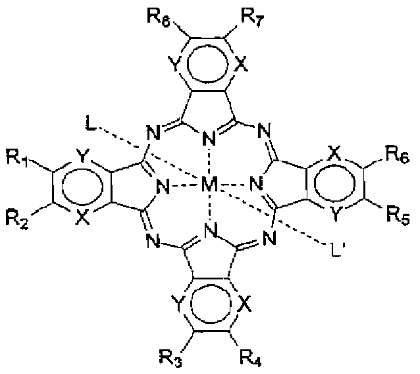


化合物	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	X	Y	M	L	L'
I-37	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Al	Cl	-
I-38	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	H2	-	-
I-39	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Al	OR^a	-
I-40	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Si	Cl	Cl
I-41	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Si	OH	OH
I-42	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Si	OR^a	OR^a
I-43	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Mg	-	-
I-44	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Zn	-	-
I-45	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Mn	-	-
I-46	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Yb	-	-
I-47	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Sn	-	-
I-48	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	「t-ブチル」	H	CH	CH	Eu	-	-

a:Rは、任意の置換アルキル基（メチル、エチル、ｎ－ブチル、ｔ－ブチル、イソアミル、等）、任意の置換シリル基（トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリクロロシラン、トリエトキシシラン、等）又は上記化合物をオリゴマー化するもしくは色素凝集を防止するために使用できる任意の基、であり得る。

【００５７】

【化２３】

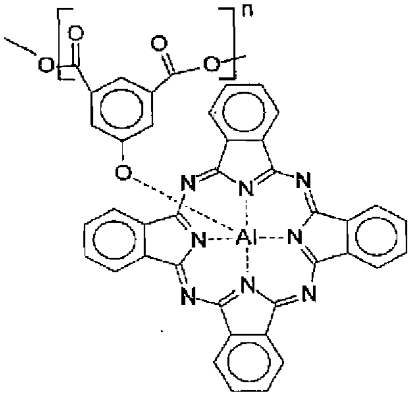


化合物	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	X	Y	M	L	L'
I-49	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Al	Cl	Cl
I-50	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Al	OH	OH
I-51	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Al	OR[a]	OR[a]
I-52	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Si	Cl	Cl
I-53	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Si	OH	OH
I-54	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Si	OR[a]	OR[a]
I-55	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Mg	-	-
I-56	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Zn	-	-
I-57	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Mn	-	-
I-58	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Eu		-
I-59	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Sn	-	-
I-60	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	「t−ブチル」	H	N(Me)2	CH	Yb	-	-

a:Rは、任意の置換アルキル基（メチル、エチル、n−ブチル、t−ブチル、イソアミル、等）、任意の置換シリル基（トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリクロロシラン、トリエトキシシラン、等）又は上記化合物をオリゴマー化するもしくは色素凝集を防止するために使用できる任意の基、であり得る。

【0058】

【化24】

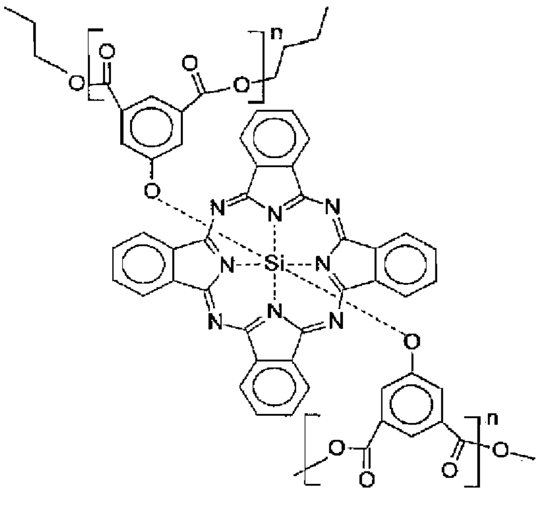


I-61

式中、nは任意の整数であり、当該結合は任意のポリエステルが形成されることを示す。

【0059】

【化25】

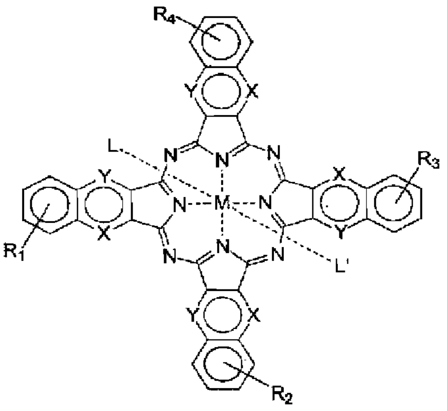


I-62

式中、nは任意の整数であり、当該結合は任意のポリエステルが形成されることを示す。

【0060】

【化26】

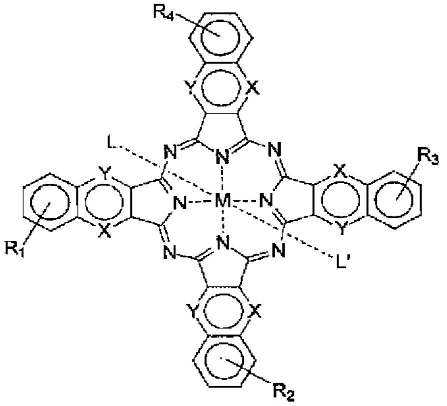


化合物	R1	R2	R3	R4	X	Y	M	L	L'
II-1	H	H	H	H	CH	CH	Al	Cl	-
II-2	H	H	H	H	CH	CH	H2	-	-
II-3	H	H	H	H	CH	CH	Al	OR^a	OR^a
II-4	H	H	H	H	CH	CH	Si	Cl	Cl
II-5	H	H	H	H	CH	CH	Si	OH	OH
II-6	H	H	H	H	CH	CH	Si	OR^a	OR^a
II-7	H	H	H	H	CH	CH	Mg	-	-
II-8	H	H	H	H	CH	CH	Zn	-	-
II-9	H	H	H	H	CH	CH	Mn	-	-
II-10	H	H	H	H	CH	CH	Eu	-	-
II-11	H	H	H	H	CH	CH	Sn	-	-
II-12	H	H	H	H	CH	CH	Yb	-	-

a:Rは、任意の置換アルキル基（メチル、エチル、n−ブチル、t−ブチル、イソアミル、等）、任意の置換シリル基（トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリクロロシラン、トリエトキシシラン、等）又は上記化合物をオリゴマー化するもしくは色素凝集を防止するために使用できる任意の基、であり得る。

【0061】

【化27】



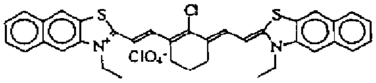
化合物	R1	R2	R3	R4	X^a	Y^a	M	L	L'
II-1	H	H	H	H	COR	COR	Al	Cl	-
II-2	H	H	H	H	COR	COR	H2	-	-
II-3	H	H	H	H	COR	COR	Al	OR^a	OR^a
II-4	H	H	H	H	COR	COR	Si	Cl	Cl
II-5	H	H	H	H	COR	COR	Si	OH	OH
II-6	H	H	H	H	COR	COR	Si	OR^a	OR^a
II-7	H	H	H	H	COR	COR	Mg	-	-
II-8	H	H	H	H	COR	COR	Zn	-	-
II-9	H	H	H	H	COR	COR	Mn	-	-
II-10	H	H	H	H	COR	COR	Eu	-	-
II-11	H	H	H	H	COR	COR	Sn	-	-
II-12	H	H	H	H	COR	COR	Yb	-	-

a:Rは、任意の置換アルキル基（メチル、エチル、n－ブチル、t－ブチル、イソアミル、等）、任意の置換シリル基（トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリクロロシラン、トリエトキシシラン、等）又は上記化合物をオリゴマー化するもしくは色素凝集を防止するために使用できる任意の基、であり得る。

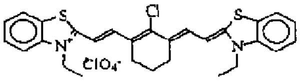
【0062】

【化28】

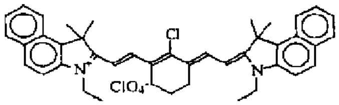
III-1



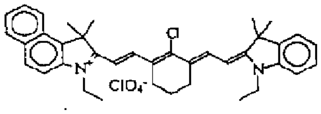
III-2



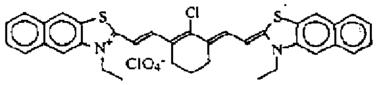
III-3



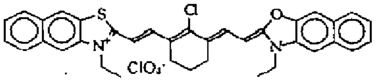
III-4



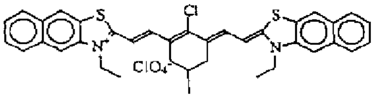
III-5



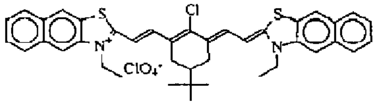
III-6



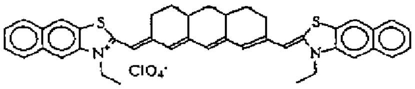
III-7



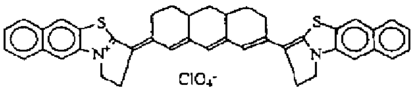
III-8



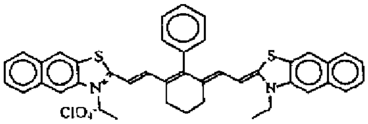
III-9



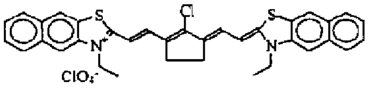
III-10



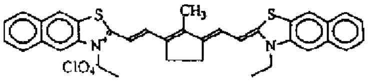
III-11



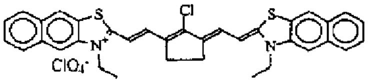
III-12



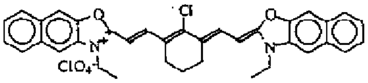
III-13



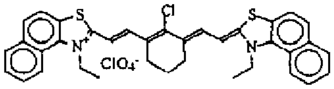
III-14



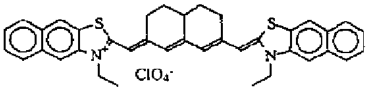
III-15



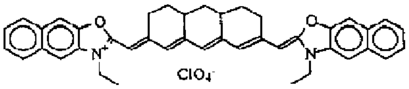
III-16



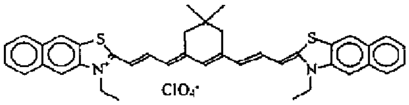
III-17



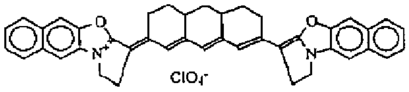
III-18



III-19



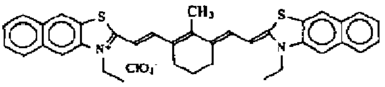
III-20



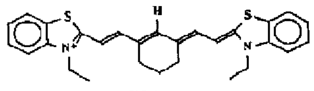
【0063】

【化29】

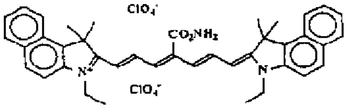
III-21



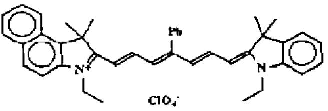
III-22



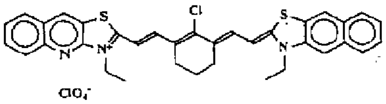
III-23



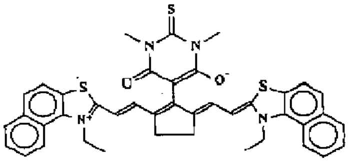
III-24



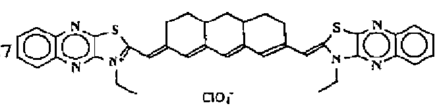
III-25



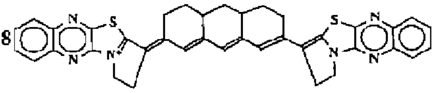
III-26



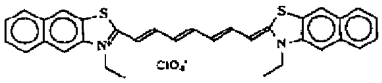
III-27



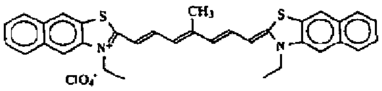
III-28



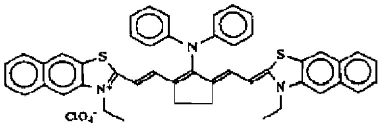
III-29



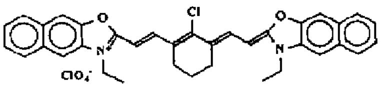
III-30



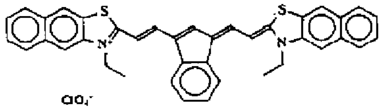
III-31



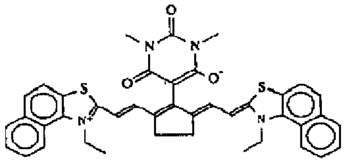
III-32



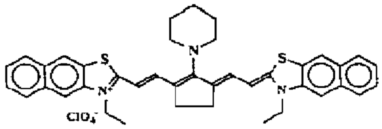
III-33



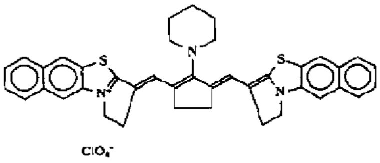
III-34



III-35

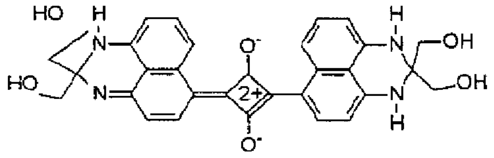


III-36

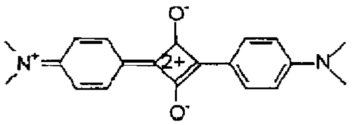


【0064】

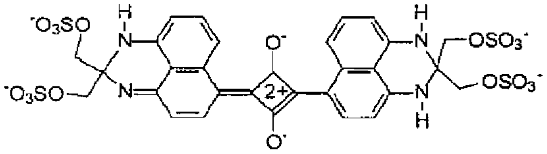
【化30】



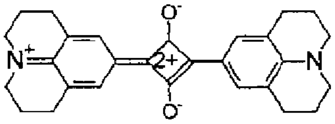
IV-1



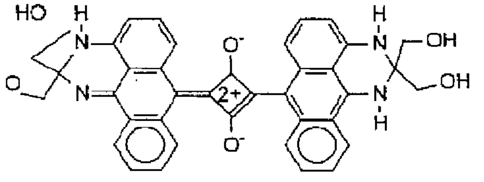
IV-2



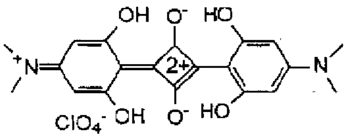
IV-3



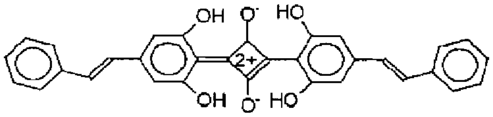
IV-4



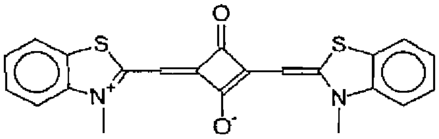
IV-5



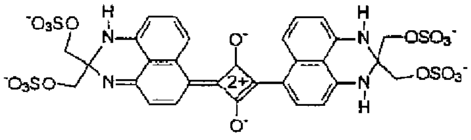
IV-6



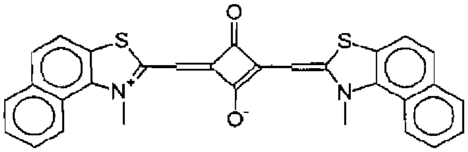
IV-7



IV-8

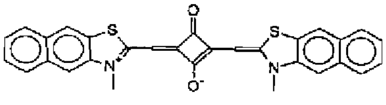


IV-9

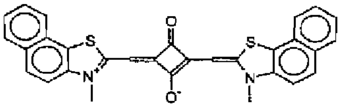


IV-10

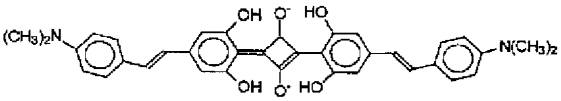
【００６５】　　　　　　　　　　　　【化３１】



IV-11

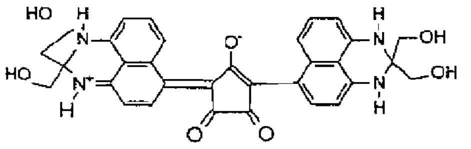


IV-12

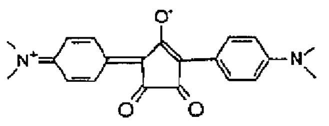


IV-13

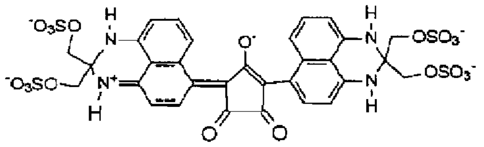
【００６６】　　　　　　　　　　　　【化３２】



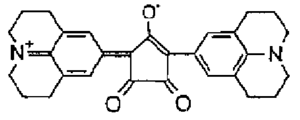
V-1



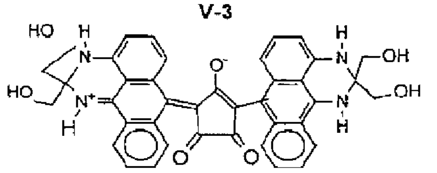
V-2



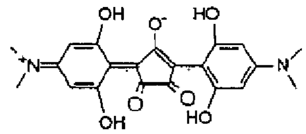
V-3



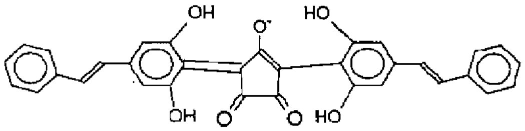
V-4



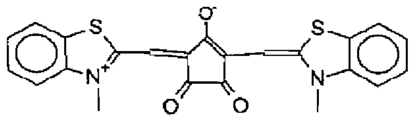
V-5



V-6



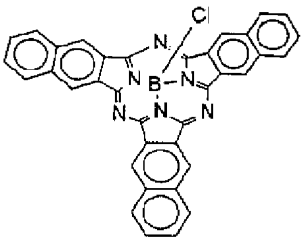
IV-7



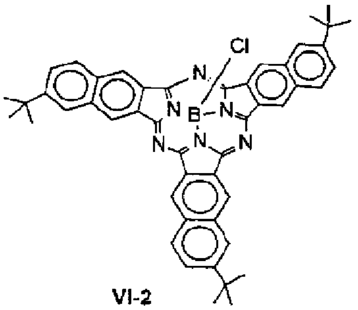
IV-8

【0067】

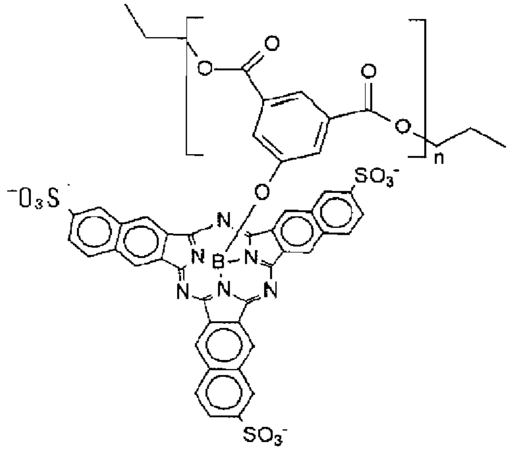
【化33】



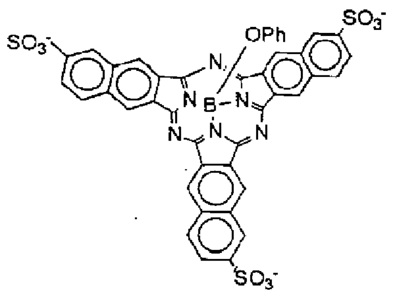
VI-1



VI-2



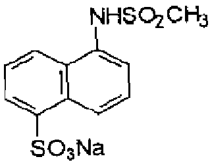
VI-3

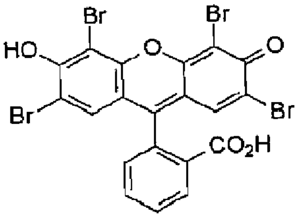


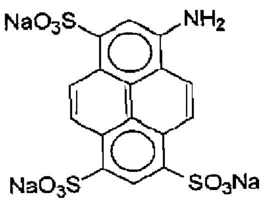
VI-4

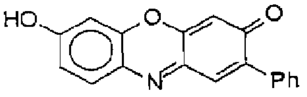
【0068】

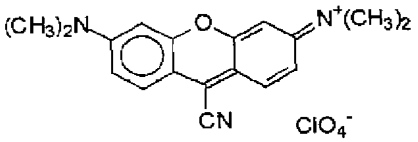
【化34】

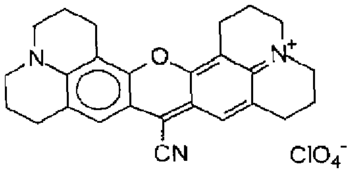

VII-1

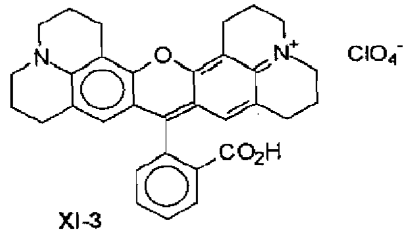

VIII-1

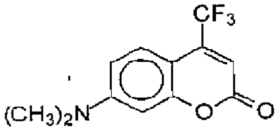

VIV-1

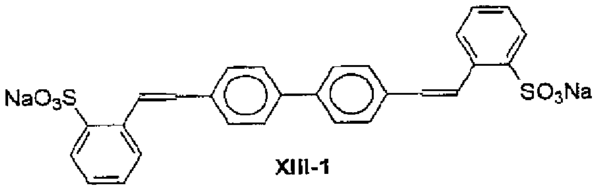

X-1


XI-1

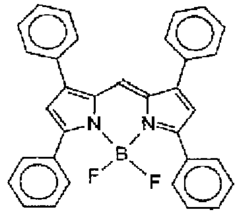

XI-2

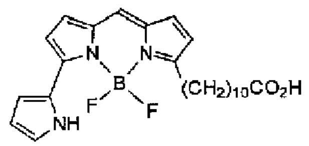

XI-3

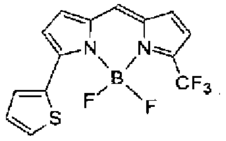

XII-1

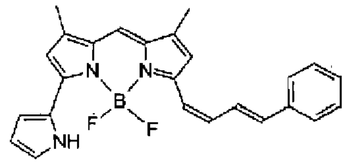

XIII-1

【0069】　　　　【化35】

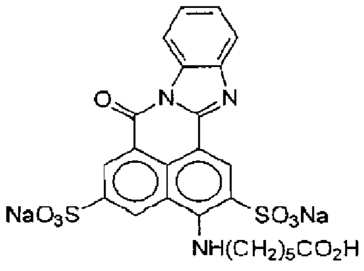

XIV-1


XIV-2

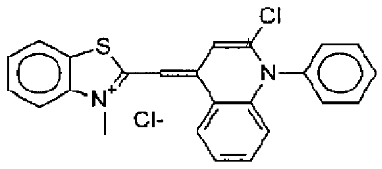

XIV-3


XIV-4

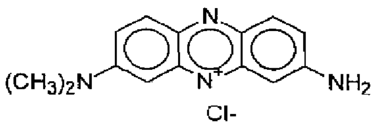
【0070】　　　　【化36】



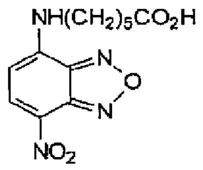
XV-1



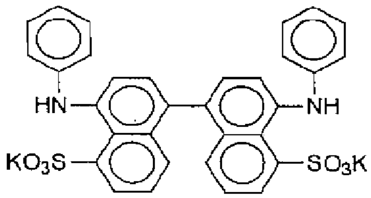
XVI-1



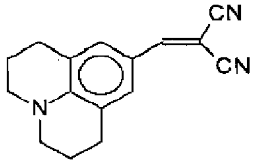
XVII-1



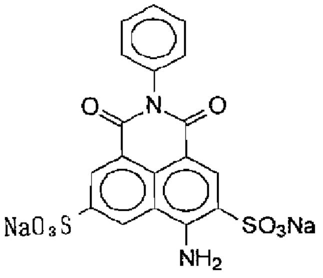
XVIII-1



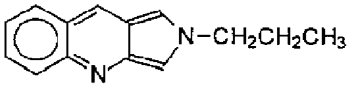
XIX-1



XX



XXI



XXII

【００７１】物品表面に目に見えない材料を適用する方法は、任意のデジタル式画像形成機構、例えば、インクジェット、直接熱転写もしくは感熱転写印刷をはじめとする印刷法、電子写真法、分子認識法、サーマル法、又はロイコ色素の、酸化剤、還元剤もしくは金属錯体のような光誘発型化学反応、とすることができる。他の方法には、市販のカラー画像形成装置、例えば、Cycolor 社(8821 Washington Church Road, Miamisburgh, Ohio 45342)から市販されている Cycolor（商標）システムが含まれ、これは着色色素を含有するマイクロカプセル(cyliths) に逐次赤光、緑光及び青光を選択的に像様露光するというものである。露光されたビーズのシェルの硬化が光で開始され、処理工程中の破壊に対してビーズは耐性となる。処理工程中にビーズは圧縮され、硬化していないビーズが破砕してその露光色に相補的な着色色素（赤／シアン、緑／マゼンタ、青／イエロー）を放出する。材料を表面に適用する方法に関する議論については Imaging Processes and Materials, chapter 1, Neblette's 8th ed., Van Nostrand Reinhold, 1989に記載されている。

【００７２】

【実施例】以下の実施例において、発光材料を各種支持体上にデジタル的に適用するための方法としてインクジェット法と感熱色素転写法を選択した。

インクジェット法

目に見えない材料のインク溶液中の濃度は０．００５〜１質量%、好ましくは０．０１〜０．１質量%とすればよい。２〜１０%グリセロール、２〜１０%ジエチレングリコール、２〜１０%プロパノール及び０〜２%トリエタノールアミンの存在と共に、Surfynol（商標）465 界面活性剤（Air Products and Chemicals, Inc.より市販のエトキシル化ジアルコール系界面活性剤）のような

適当な界面活性剤を０．５～２質量%で添加することができる。HP690C又はEpson StylusColor 200のような市販のインクジェットプリンターを試験のために使用した。印刷の解像度は３００又は３６０ dpiであった。ステップウェッジファイル又は２－Ｄバーコード暗号化圧縮サウンドファイルを各種支持体上に視覚反射濃度０．０１～０．３、好ましくは０．０５～０．１でデジタル印刷することができる。

【００７３】感熱色素転写法

米国特許第４，８３９，３３６号に記載されているような感熱色素転写組立体を使用することができる。この組立体は、（ａ）目に見えない材料を含有する色素供与体要素と（ｂ）色素受容性要素とを含み、これらは供与体要素の色素層が受容性要素の色素像受容性層と接触するように互いに累置されている。これら二つの要素を含む組立体は、単一の発光性色素材料を転写する場合には一体式ユニットとして予め組み立てておくことができる。これは、二つの要素の縁部同士を一時的に付着しておくことによって行うことができる。転写後、色素受容性要素を剥離して色素転写像を露呈させる。

【００７４】発光性画像を３色感熱転写像の最上部に発生させる場合、米国特許第４，８３９，３３６号に記載されているようなシアン、イエロー及びマゼンタの各色素を含有する色素供与体要素を使用する。まず当該組立体を３回形成し、その間に熱を感熱印刷ヘッドにより加える。第一の色素が転写された後、これらの要素を剥離する。次いで、第二の色素供与体要素を色素受容性要素と整合させて工程を繰り返す。同様にして第三の色を得ることにより、３色感熱転写像を発生させる。最後に、発光性材料を含有する色素供与体要素を当該３色像の最上部に転写して、当該３色像に関連するサウンドのような圧縮情報を暗号化する２Ｄバーコードファイルを形成する。異なる発光性材料を含有する二以上の色素供与体シートを使用することもでき、そして多重の発光性２Ｄバーコード画像を連続的に転写することもできる。

【００７５】色素供与体要素中の発光性材料は高分子バインダー、例えば、セルロース誘導体、例えば酢酸水素フタル酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酪酸セルロース、三酢酸セルロース又は米国特許第４，７００，２０７号に記載されているいずれかの材料に分散している。バインダーは０．１～５ｇ／m^2 の被覆量で使用することができ、また発光性材料は０．０２～０．２ｇ／m^2 の被覆量で使用することができる。本発明における色素供与体要素の支持体は、寸法安定性があり且つ感熱印刷ヘッドの熱に耐えられるものであればどのような材料であってもよい。このような材料としてポリエステル、例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）；ポリアミド；ポリカーボネート；酢酸セルロースのようなセルロースエステル；フッ素ポリマー、例えば、ポリフッ化ビニリデン又はポリ（テトラフルオロエチレン－コ－ヘキサフルオロプロピレン）；ポリエーテル、例えば、ポリオキシメチレン；ポリアセタール；ポリオレフィン、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン又はメチルペンタンポリマー；並びにポリイミド、例えば、ポリイミド－アミド及びポリエーテルイミドが挙げられる。支持体の厚さは一般に２～３０μｍである。所望であれば、米国特許第４，６９５，２８８号に記載されているような材料の下塗層を塗被してもよい。

【００７６】色素供与体要素の反対側にスリップ層を塗被することにより印刷ヘッドが色素供与体要素に粘着するのを防止することができる。このようなスリップ層は、高分子バインダーを含むか又は含まずに、界面活性剤、液状減摩剤、固体減摩剤又はこれらの混合物のような減摩性材料を含む。好適な減摩性材料には、油状物又は１００℃未満で溶融する半結晶性有機固体、例えばポリ（ビニルステアレート）、蜜蝋、過フッ素化アルキルエステルポリエーテル、ポリ（カプロラクトン）、シリコーン油、ポリ（テトラフルオロエチレン）、カーボワックス、ポリ（エチレングリコール）が含まれる。スリップ層に好適な高分子バインダーとして、ポリ（ビニルアルコール－コ－ブチラール）、ポリ（ビニルアルコール－コ－アセタール）、ポリ（スチレン）、ポリ（酢酸ビニル）、酢酪酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸セルロース又はエチルセルロースが挙げられる。減摩剤の量は一般に０．００１～２ｇ／m^2 の範囲である。高分子バインダーが存在する場合、減摩剤は高分子バインダー使用量の０．０１～５０質量%、好ましくは０．５～４０質量%の範囲で存在する。

【００７７】本発明により色素供与体要素と共に用いられる色素受容性要素は、通常、支持体の上に色素像受容性層を有してなる。当該支持体は透明フィルム、例えばポリ（エーテルスルホン）、ポリイミド、酢酸セルロースのようなセルロースエステル、ポリ（ビニルアルコール－コ－アセタール）又はポリ（エチレンテレフタレート）であることができる。色素受容性要素のための支持体は、バライタ塗被紙、ポリエチレン塗被紙、白色ポリエステル（ポリエステルに白色顔料を内包させたもの）、アイボリー紙、コンデーサー紙又はDuPont Tyvek（商標）のような合成紙のように反射性であってもよい。色素像受容性層は、例えば、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ（スチレン－コ－アクリロニトリル）、ポリ（カプロラクトン）又はこれらの混合物を含むことができる。色素像受容性層は１～５ｇ／m^2 の量で存在することができる。

【００７８】上述したように、本発明の目的の一つは、感熱色素転写法を利用してブランクの支持体の上又は３色感熱転写像の上に発光性転写バーコード像を形成させることである。このような工程には、上記の色素供与体要素を像様加熱して発光性色素像を色素受容性要素へ転

写して発光性画像を形成させる工程が含まれる。本発明の色素供与体要素を、発光性材料のみを含有する或いは発光性材料と昇華性シアン及び／又はマゼンタ及び／又はイエローのような他の画像色素との領域を交互に有することができる連続したロール状もしくはリボン状で又はシート状で使用することができる。このような画像色素については米国特許第４，５４１，８３０号、同第４，６９８，６５１号、同第４，６９５，２８７号及び同第４，７０１，４３９号に記載されており、本明細書ではこれらの開示を援用する。このように、本発明には、１色、２色、３色又は４色以上のカラー要素の上に発光性画像（一以上）を設けることが包含される。

【００７９】本発明のための色素供与体要素から色素を転写するために使用することができる感熱印刷ヘッドは市販されている。例えば、富士通製サーマルヘッド（FTP-040 MCS001）、ＴＤＫ製サーマルヘッド（F415 HH7-1089)又はRohm製サーマルヘッド KE 2008-F3 を使用することができる。再生装置は、デジタル式手動ワンドリーダーであるか又は再生装置として二重の役割で動作するようにされたデジタル式カメラであることが好ましい。本装置のセンサーは、ＬＥＤ照射源、翻訳ソフト及びチップを具備した一体型ＣＣＤ又はＣＭＯＳ技術を有することができる。このような装置の一例として、ファイルをアナログサウンドファイルとして再生する機構を有するものも含まれる。このような装置の説明については、譲受人共通の特願平１０－２６０２４７号及び同１０－２９６９３５号並びに欧州特許出願第９８２０３４８６．０号に記載されている。

【００８０】本発明によるデータの印刷及び転写可能な印刷済支持体の適用を図面に示す。図１（Ａ）は、ブランクのシート１をインクジェットプリンター２に供給して当該シート上にドットパターン３を印刷することを示している。図１（Ｂ）は、ブランクのシート４を、インク溜６、インク付与ローラー７及び印刷ローラー８を具備したオフセットプリンター５に供給して、当該シート上にドットパターン９を印刷することを示している。図２は、ドットパターン１１が印刷されているシート１０を裏層１２から剥がし取るところを示している。図３は、シートの全面にドットパターンを有しその反対面には接着剤層を有するシート１３を物品１４に適用するところを示している。

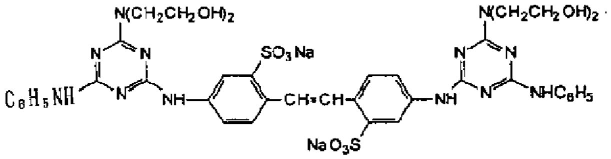
【００８１】以下の実施例は本発明の転写可能な支持体及びその利点を例証するものである。実施例１～４では、中間支持体上に目に見える暗号を印刷するために用いた材料はシンプルな市販の黒色印刷インクとした。インクジェット印刷暗号は HP デスクジェット(550) 又は Epson Stylus Color 200 タイプのプリンターで発生させた。中間支持体は市販グレードの Kodak Photographic Quality ペーパー、HPプレミアムトランスパレンシー媒体とした。実施例５～１０では以下の色素を使用した。

Dye 1　高分子アルミニウムフタロシアニン色素（Eastman Chemical社からNIRFインク溶液として市販されている）

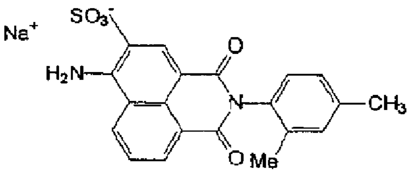
【００８２】

【化３７】

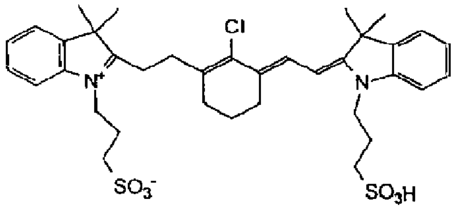
Dye 2



Dye 3



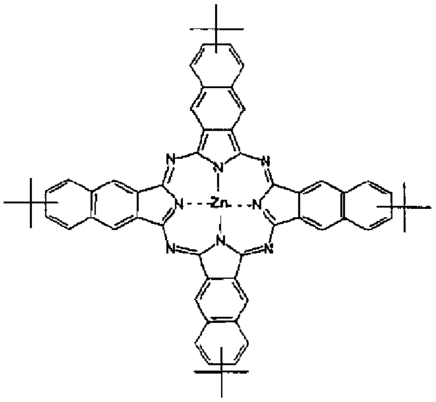
Dye 4



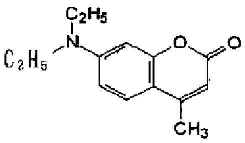
【００８３】

【化３８】

Dye 5



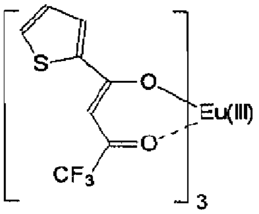
Dye 6



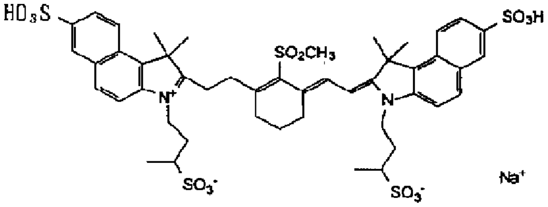
【００８４】

【化３９】

Dye 7



Dye 8



【００８５】例１

予め記録してデジタル「音楽機器データインターフェース（ＭＩＤＩ）」暗号に変換し、その後ＺＩＰプロトコルで圧縮しておいたサウンドファイルを、中間ステッカー型支持体の上に、Paperdisk ソフトウェア(Cobblstone Software, Lexington, Ma の商標) を用いて発生させた２－Ｄバーコードとしてジェット印刷した。その中間支持体をその裏地から剥離して写真に添付した。そのデータを Kodak Digital Science PhotoDoc Color Scanner (Eastman Kodak Company, Rochester, New York)を用いてプリントから抽出し、Paperdisk でバーコードをＭＩＤＩファイルに再変換してこれを ZCakewalk Home Studio 7ソフトウェア(Twelve Tone Systems Inc., Cambridge, Massachusetts)を用いて再生した。

【００８６】例２

予め記録してデジタル「音楽機器データインターフェース（ＭＩＤＩ）」暗号に変換し、その後ＺＩＰプロトコルで圧縮しておいたサウンドファイルを、中間透明支持体の上に、Paperdisk ソフトウェアを用いて発生させた２－Ｄバーコードとしてジェット印刷した。その中間支持体を通常の透明テープを用いて写真に貼付した。そのデータをKodak photodoc scannerを用いてプリントから抽出し、Paperdisk でバーコードをＭＩＤＩファイルに再変換してこれを ZCakewalk Home Studio 7を用いて再生した。

【００８７】例３

予め記録してPaperdisk ソフトウェアでデジタルファイルに変換しておいた目に見えないボイスファイルを、中間ステッカー型支持体の上にジェット印刷した。その中間支持体を壁面の代わりとなる直立支持体に適用した。そのデータを上記技法によりプリントから抽出した（Kodak デジタルカメラ、Paperdisk でバーコードをＭＩＤＩファイルに再変換してこれを ZCakewalk Home Studio 7を用いて再生）。

【００８８】例４

Paperdisk ソフトウェア(Cobblstone Software, Lexington, Ma の商標) を用いてデータパターンを発生させた。次に、そのデータパターンを LabelPro(Avery Dennison Corporation, Diamond Bar Ca. 91765 の商標) として市販されているソフトウェアを用いて１０個の余分なパターンの記録に変換した。次いで、その記録を、インクジェット印刷された時に肉眼にはほとんど見えなくなる材料を用いて、透明なラベル媒体（Avery Dennison CorporationからClear Shipping Labels 8663として市販、２”×４”タイプ）の上に印刷した。その後、そのラベル（転写可能な支持体）を以下のように最終物品に適用した。

ａ）目に見えないファイルを含むラベルを３色写真プリントの前面に適用した。下部の画像がステッカーにより損なわれることはなかった。

ｂ）目に見えないファイルを含むラベルを透明なヘルス画像形成用透明支持体の裏側に適用した。

ｃ）目に見えないファイルを含むラベルを全色写真プリントの裏側に適用した。目に見えないパターンの適用は、支持体の反対側の３色画像の通常の観察にとって有害ではなかった。

ｄ）目に見えないファイルを含むラベルを壁面に適用した。

ｅ）目に見えないファイルを含むラベルをコンピューターに適用した。

ｆ）目に見えないファイルを含むラベルを挨拶状に適用した。

ｇ）目に見えないファイルを含むラベルを窓ガラスに適用した。

ｈ）目に見えないファイルを含むラベルを写真用アルバムの中間シートに適用した。

ｉ）目に見えないファイルを含むラベルをワックス積層型写真プリントに適用した。

ｊ）目に見えないファイルを含むラベルをインクジェットプリントに適用した。

ｋ）目に見えないファイルを含むラベルを感熱プリントに適用した。

【００８９】例５

Eastman Chemical社よりNIRF（商標）インク(PM19599)として市販されている近ＩＲ色素(dye 1、０．０６質量%）を含有するインクの原液１．５ｇを、surfynol（商標）465 (Air Product）、グリセロール、ジエチレングリコール、プロパノール及び蒸留水を含有する溶液１３．５ｇで希釈して dye 1の最終濃度を０．００６質量%に、surfynol（商標）465 を１質量%に、グリセロールを５質量%に、ジエチレングリコールを４質量%に、そしてプロパノールを５質量%にした。得られたインク溶液を再充填可能なインクジェットカートリッジに充填した。６秒のサウンド情報を暗号化した圧縮サウンドファイルを代表する２Ｄバーコード画像及びステップ画像をステッカープリント紙の上に HP 690Cインクジェットプリンターにより３００ dpiの解像度で印刷した。ステップ画像を利用して色素の分光特性、例えば反射特性及び蛍光特性を評価した。反射スペクトルは、紙の塗被領域のみを測定するための開口マスクを用いた積分球を具備した HP Lambda 19 UV/Vis/NIR分光光度計で得た。蛍光スペクトルは、ＩＲ検出器を具備したSPEX Fluo-2 蛍光計で得た。印刷された発光性画像は、通常の観察条件下では人間の目には見えなかった。また、印刷された発光性画像は他の物品に容易に転写されることができる。

【００９０】例６

例５と同様に要素を製造したが、但し、蛍光色素をＵＶ吸収性の可視蛍光色素（dye 2)とし、dye 2 のインク溶液中の最終濃度を０．１質量%とした。印刷された発光性画像は、通常の観察条件下では人間の目には見えなかった。また、印刷された発光性画像は他の物品に容易に転写されることができる。

【００９１】例７

例５と同様に要素を製造したが、但し、蛍光色素を可視光吸収性の可視蛍光色素（dye 3)とし、dye 3 のインク溶液中の最終濃度を０．０１質量%とした。印刷された発光性画像は、通常の観察条件下では人間の目には見えなかった。また、印刷された発光性画像は他の物品に容易に転写されることができる。

【００９２】例８

例５と同様に要素を製造したが、但し、蛍光色素を赤外吸収性の赤外蛍光色素（dye 4 、シアニン色素）とし、dye 4 のインク溶液中の最終濃度を０．０１質量%とした。印刷された発光性画像は、通常の観察条件下では人間の目には見えなかった。また、印刷された発光性画像は他の物品に容易に転写されることができる。

【００９３】例９

例５と同様に要素を製造したが、但し、二種の蛍光インク（一方はＵＶ吸収性の可視蛍光色素（dye 2)とし、他方は赤外吸収性の赤外蛍光色素（dye 4 ）とした）を使用し、dye 2 及びdye 4 のインク溶液中の最終濃度をそれぞれ０．１質量%及び０．０１質量%とした。異なる圧縮サウンド情報を代表する二種の発光性２Ｄバーコード（互いに部分的又は完全に重なる）を、光沢のあるインクジェット紙の代わりにステッカープリント紙の上に連続して発生させた。印刷された発光性画像は、通常の観察条件下では人間の目には見えなかった。また、印刷された発光性画像は他の物品に容易に転写されることができる。

【００９４】例１０

例５と同様に要素を製造したが、但し、二種の蛍光インク（一方は近赤外吸収性の近赤外蛍光色素（dye 1)とし、他方は赤外吸収性の赤外蛍光色素（dye 4 ）とした）を使用し、dye 1 及びdye 4 のインク溶液中の最終濃度をそれぞれ０．００６質量%及び０．０１質量%とした。異なる圧縮サウンド情報を代表する二種の発光性２Ｄバーコード（互いに部分的又は完全に重なる）を、光沢のあるインクジェット紙の代わりにステッカープリント紙の上に連続して発生させた。印刷された発光性画像は、通常の観察条件下では人間の目には見えなかった。また、印刷された発光性画像は他の物品に容易に転写されることができる。

【００９５】以下、本発明の好ましい具体的態様を項分け記載する。当該平らなシートが、当該シートの暗号化データを有する表面とは反対の表面に接着剤を有している本発明による転写可能な支持体。当該平らなシートが自己接着性である本発明による支持体。当該データを構成する材料が通常の観察条件下では目に見えない本発明による支持体。当該材料が発光性である本発明による支持体。当該データを構成する材料が通常の観察条件下で目に見える本発明による支持体。当該材料が発光性である本発明による支持体。当該平らなシートが透明である本発明による支持体。当該平らなシートがプラスチックシートである本発明による支持体。当該平らなシートが不透明である本発明による支持体。当該平らなシートが紙である本発明による支持体。当該平らなシートがゼラチンを含む本発明による支持体。データをドットコード形態で適用する本発明による方法。データを二次元バーコード形態で適用する本発明による方法。データをインクジェット印刷法で適用する本発明による方法。データ

を感熱転写法で適用する本発明による方法。データを、光により、熱により、酸化剤により、還元剤により、金属錯体化により又は分子認識により現像されるロイコ色素の形態で適用する本発明による方法。写真である本発明による物品。壁面である本発明による物品。ガラス体を含む本発明による物品。セラミック体を含む本発明による物品。織物を含む本発明による物品。実質的に平らなシートの表面に、センサーで読み取ることができるドットコード又は二次元バーコードの形態で暗号化されたデータを有してなる支持体を物品の表面に適用する工程を含んでなる、物品にデータを適用する方法。当該支持体を物品に感圧接着剤、ホットメルト接着剤又はエポキシ系接着剤で付着せしめる本発明による方法。

【図面の簡単な説明】

【図１】ブランクの転写可能な中間支持体の上にドットパターンを通常のデスクトップジェット法で印刷すること（Ａ）、及び転写可能な中間支持体の上にドットパターンをオフセット印刷すること（Ｂ）を示す模式図である。

【図２】剥離して最終物品へ転写することができるドットパターンを印刷した転写可能な中間支持体を示す模式図である。

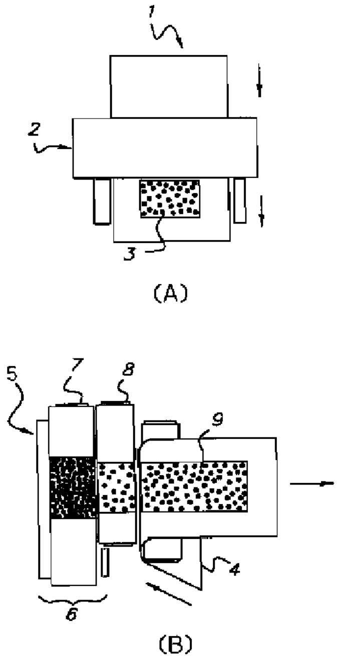
【図３】中間支持体から剥離されたドットパターン（そっくりそのまま）と、その後の最終物品への適用を示す模式図である。

【符号の説明】

１、４…ブランクシート
２…インクジェットプリンター
３、９、１１…ドットパターン
５…オフセットプリンター
６…インク溜
７…インク付与ローラー
８…印刷ローラー
１０、１３…シート
１２…裏層
１４…物品

【図１】

図 1

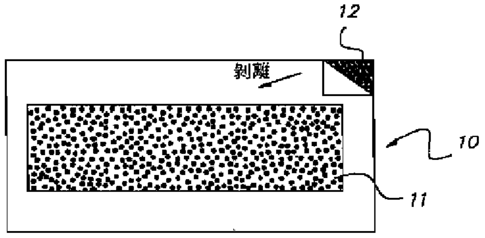


(A)

(B)

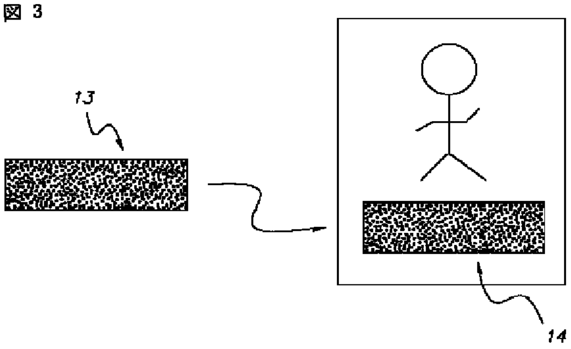
【図２】

図 2



【図３】

図 3



フロントページの続き

(72)発明者　フイチャン　ディー．チェン
アメリカ合衆国，ニューヨーク　14580，
ウェブスター，サジェブルック　ウェイ
1240

(72)発明者　ダブリュ　セス　ゴーフ
アメリカ合衆国，ニューヨーク　14580，
ウェブスター，シュリーゲル　ロード
1658

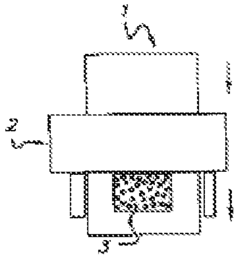
TRANSFERABLE SUPPORTING BODY AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP2000227950
Publication date: 2000-08-15
Inventor: WILLIAMS KEVIN W; CHEN HUIJUAN D; GAUGH W SETH
Applicant: EASTMAN KODAK CO
Classification:
- international: ***G09C5/00; B41M3/14; B41M5/52; G06K7/10; G06K7/12; G06K19/00; G06K19/06; G09F3/00;*** B41M5/00; **G09C5/00; B41M3/14; B41M5/50; G06K7/10; G06K7/12; G06K19/00; G06K19/06; G09F3/00;** B41M5/00; (IPC1-7): G09F3/00; G06K19/06; G06K7/10; G06K19/00; G09C5/00
- European: B41M5/52; B41M3/14; G06K7/12; G06K19/00; G06K19/06C3
Application number: JP19990374394 19991228
Priority number(s): US19980224606 19981231

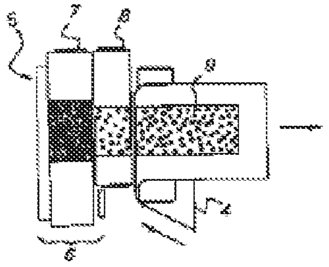
Also published as:
- EP1016541 (A2)
- US6610386 (B2)
- US2001031340 (A1)
- EP1016541 (A3)

Abstract of **JP2000227950**

PROBLEM TO BE SOLVED: To make applicable ciphered data to an article without hiding whole or a part of an article surface by preserving data ciphered as two-dimensional ciphering such as a dot code and a two-dimensional bar code on transferable intermediate supporting body. SOLUTION: The pattern of data ciphered as two-dimensional ciphering such as a dot code and a two-dimensional bar code is transferred and printed by a desk top jetting method by an ink jet printer 2 on the intermediate supporting body using the flat sheet 1 of common paper, ink jet glossy paper, thermal transfer receptor paper, regular printing paper and a transparent sheet. In the desk top jetting method, the pattern of ciphered data is transferred to the article of a wall face, glass and a computer screen and it is bonded. Thus, ciphered data can be applied to the article without hiding whole or a part of various article surfaces.



(A)



(B)

English Translation of JP2000227950A

[0001] This invention relates to a transferable intermediate support having encoded data on a surface thereof, an object having said support affixed thereto, a method of preparing the support and a method of preparing the object.

[0002] There exists a need for encoding data on objects including but not limited to photographic prints. On photographic prints data may contain image capture information such as exposure conditions during picture taking or a time and date stamp. Historically storage of this data has been placed on the non-image side of the print. This is done to avoid two major problems. First, the materials needed to carry the non-image data are visible and would thus degrade the original image. For example magnetic materials are useful for the encoding of data on the backside and borders of photographic films. However when the amount of data is small, such as time or date characters, it may be printed on the image side of a photograph. To some even this amount of data on the surface of a print is objectionable. Large data files are prohibitive. The second reason for backside encoding is compatibility of materials. Any materials that carry the non-image data need be optimized to avoid chemical interactions with existing image chemistry. Encoding data on the backside the print will prevent most interactions of this type.

[0003] In addition to photographic prints there exists a need to encode data on other objects. These include but are not limited to walls, book covers and pane glass. For some of these objects the problems associated with photographic prints is less important. The overwhelming problem is the method or means of encoding these objects. That is, it is obvious that jet-printing on a photographic print is the preferred means for encoding the data. However jet-printing on a wall or hard book cover is not readily accomplished.

[0004] The encoding of data on an object is known. In the monetary and copyrighting industries invisible encoding of indices and markings is well patented See, for example, U.S. Patent No. 5683855. In postal applications many methods and materials have been described for marking of postal pieces See for example, U.S. Patents No. 5093147, 5554842, 5542971, and 5502304.

[0005] The prior art is plentiful of direct printing methods for encoding objects with data. See, for example U.S. Patents No. 5401561, 5629512, 5135569, 5409797, and 5,599,649. The direct printing methods commonly described are thermal dye transfer, ink jet and AgX printing.

[0006] There exists much art involving thermal dye transfer for the encoding of objects such as mail pieces and card stock. The art describes the transfer of material to a receiver to "form" the mark "post printing". The prior art is disadvantaged in that it provides no means of marking objects other than the flat still media that was co-optimized to receive the printing material. The prior art describes only objects that can be easily sent through a printer. This problem is addressed in U.S. Patent No. 5,532,104 which discloses first jet-printing a white patch over the existing image and then printing the data file in this white area. The problem with this method is that the information under this patch area is lost, in other words the original image was degraded. Obviously the amount of data that can be recorded is limited because only a small area of the original image can be rendered non-viewable. Large data blocks are prohibitive.

[0007] U.S. Patents No. 5549952, 5616450 and 5616447 describe jet printing onto optical disk labels. These patents relate to the printing of a picture or logo onto the surface of an optical disk for aesthetic, artistic or advertisement purposes.

[0008] As described above, there is a need to store encoded data on numerous objects. However, the methods described in the prior art generally do not permit applying encoded data onto objects without obscuring all or part of the surface of the object, which in the case of a photographic print results in obscuring the image. Further, there is a need to apply encoded data to objects that are difficult or impossible to put through a conventional printer.

[0009] In accordance with one aspect of the invention, there is provided a method of storing encoded data on an intermediate transferable support as a two dimensional coding, such as a dot code or two-dimensional bar code.

[0010] In accordance with another aspect of this invention, the intermediate transferable support is capable of being transferred with the encoding in its entirety to the final object.

[0011] In accordance with another aspect of the invention, there is provided materials that can be used to store the two dimensional data on said transferable support. In a preferred embodiment the materials are invisible to the naked eye, and does not interfere with the normal observation of the object under normal viewing conditions. In another embodiment the encoded data is visible but placed in a location unobtrusive to other images or data. The intermediate transferable support may or may not be transparent depending on its usage and or the object needed to be encoded. In accordance with another aspect of this invention, the object to be encoded is capable of receiving an intermediate support.

[0012] A further aspect of this invention comprises a transferable support comprising a substantially flat sheet having on a surface thereof encoded data in the form of dot code or two-dimensional bar code wherein the data is capable of being read by a sensor.

[0013] Still another aspect of this invention comprises a method of preparing a support which comprises applying to substantially flat sheet, encoded data comprising a material capable of being detected by a sensor.

[0014] Yet another aspect of this invention comprises an object having affixed to a surface thereof a support comprising a substantially flat sheet having on a surface thereof encoded data in the form of dot code or two-dimensional bar code wherein the data is capable of being read by an sensor.

[0015] An additional aspect of this invention comprises a method of applying data to an object which comprises applying to the surface of the object a support comprising comprising a substantially flat sheet having on a surface thereof encoded data in the form of dot code or two-dimensional bar code which is capable of being read by an sensor.

Fig. 1A depicts normal desktop jet-printing of dot pattern on a blank intermediate transferable support.
Fig. 1B is a generalized depiction of off-set printing of dot pattern on an intermediate transferable support.
Fig. 2 shows an intermediate transferable support with an imprinted dot pattern which can be peeled off and transferred to a final article.
Fig. 3 depicts a dot pattern (in its entirety) which has been removed from an intermediate support and its subsequent application to a final article.

[0016] This invention provides a support, object and methods for encoding data on a photographic print, a wall, a bound book, an audio album cover or a transparent inter-leaf in a photograph album. An additional advantage is that the materials printed to form the data need not be optimized to minimize negative interaction with existing materials already contained in the final object.

[0017] This invention comprises a means to apply encoded data to virtually any object. Illustrative examples include walls, pane glass, pre-fabricated books and book covers, photographic prints and films, computer screens, wood and plastic objects, a ceramic object, such as coffee mugs, ceramic cookware and photographic album interleaf materials, etc.

[0018] The intermediate transferable support can be any flat sheet, such as paper including plain paper, glossy inkjet paper, thermal transfer receiver paper, conventional photographic paper, or transparent sheets, or sticker prints. The transferable support with the encoded data can be transferred in its entirety to a final object.

[0019] The transferable support can be transparent or opaque. The degree of transparency or opacity can be controlled by appropriate selection of the material used in the support and/or its thickness. Generally, the data is encoded on one side of the support and the opposite side is provided with an adhesive to attach the support to the underlying object. In one embodiment of the invention, the data is encoded on the same side of a transparent support as the adhesive. When the support is applied to the object the data is positioned between the support and object and the data is thus protected, for example from environmental conditions, moisture, or abrasion. Similarly the presence of the transferable support over the underlying object protects the underlying surface, for example a transparent support encoded with date laminated over the surface of a photograph and can protect the image dyes of the photograph.

[0020] After application to the underlying object, it may be desirable to change and or add data to the support. By use of an appropriate adhesive, the support can be removed without damage to the underlying surface or the object.

[0021] It is to be understood that more than one transferable support can be attached to an object.

[0022] The material used for the encoded data should absorb little, if any, light in the visible region of the electromagnetic spectrum (i.e. in the range of 400 nm to 700nm.

[0023] The material used for the encoded data should absorb little, if any, light in the visible region of the electromagnetic spectrum (i.e. in the range of 400 nm to 700nm.

[0024] In preferred embodiments of the invention the material absorbs or emits in the infrared (IR) region of the spectrum, in particular the light absorbs light between 800nm and 1200nm. Preferable the material absorbs light above 850nm.

[0025] In certain embodiments of the invention, the material absorbs or emits in the ultraviolet (UV) portion of the spectrum, i.e., wavelengths below 400nm.

[0026] In certain embodiments of the invention, the invisible material is a luminescent materiel. A luminescent material is defined as any material which absorbs light and then emits light at another region of the electromagnetic spectrum which may be detected by some sensor device. While most luminescent materials absorb light at a particular wavelength and emit light at longer wavelength the materials of this invention are not limited to such restrictions. In fact materials where the opposite is true would also be useful for the purpose of this invention and such materials will be herein referred to a up-converters or up-conversion materials (for a review of system upconverters see Indian J. Of Pure and Appl. Phys., 33, 169-178, (1995). The invisible, luminescent materials can be either dyes, pigment, or any other material possessing the desired absorption properties. And the fluorescent dyes can absorb either in the UV, visible or in the infrared region of the electromagnetic spectrum at a concentration such that the data can be detected by a sensor..

[0027] The term "invisible materials" is used herein to describe materials that absorb little, in any light in the visible region of the spectrum, but absorb in the IR or UV regions. In the event the material absorbs some light in the visible region, the material should be used at relatively low concentration so that the material can be detected by the sensor.

[0028] The following materials are useful in the practice of this invention

[0029] Material 1 contains a list of typical UV or visible absorbing materials which upon illumination with an appropriate light source, fluoresce in the visible or near IR region of the electromagnetic spectrum.
EMI6.1

EMI7.1

[0030] Compounds A, B, C are general representations of coumarins, fluoresceins and rhodamines respectively. Dyes of the classes disclosed above have been reviewed for there use in biological applications (Appl. Phys. B56, 385-390 (1993). These molecules are highly luminescent and maybe useful for the present invention. R1 represents any group including a hydrogen, substituted alkyl (per-halogenated, branched, saturated or unsaturated), halogen atoms (Cl, Br, I), any aryl group (phenyl, naphthyl, pyrrlyl, thienyl, furyl, etc.) or acyl (amido, ester, or carboxy), any sulfonic acid groups or derivatives of sulfonic acids (sulfonamides, sulfuryl halides, nitro, or substituted ether group. In general R1 could be any group that allows these compounds to remain luminescent. T represents any of the following groups, OH, substituted or unsubstituted amino, a substituted amino group where the amino is a member of any ring, fused or otherwise. R2 can be any substituted alkyl, aryl or acyl groups (perfluoronated alkyl groups are particularly useful in this position). R3 can be hydrogen, or substituted alkyl. When R3 is aryl or CN these dyes are particularly useful for the present invention, these dyes absorb in the IR region of the electromagnetic spectrum. R4 can be any substituted alkyl, aryl or acyl groups (perfluoronated alkyl groups are particularly useful in this position). R5 and R6 can be hydrogen atoms or any combination of alkyl groups. R5 and R6 can represent groups necessary to form any ring (e.g. pyrrole, pyrimidine, morpholine or thiomorpholine). R5 and R6 may be part of a bicyclic ring system, fused onto the phenyl ring as shown in the general structure below.
EMI8.1
A reference describing the use of fused molecules of this type

have been reviewed (Tetrahedron, Vol. 34, No.38, 6013-6016, (1993)). Additionally the impact of annulation on absorption and fluorescence characteristics of related materials is has also been described (J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 853-856, (1996)).
EMI8.2
Aromatics (polycyclic aromatics especially) such as shown in Material 2 are useful for this invention. X1, Y1, Z1 can be any groups which allow these compounds to be luminescent. In F, T2 represents any substituted or unsubstituted amino or substituted or unsubstituted oxygen and W can be carbon, or nitrogen. These compounds are particularly useful when X1, Y1 or Z1 are donor and acceptor groups on the same molecule as depicted on the so called "dansyl" molecule depicted as compound G. Anthracenes, pyrenes and their benzo derivatives are examples of fused aromatics. These materials are can be used individually or in combination with multiple components to form complexes which are luminescent. Sulfonated polyaromatics are particularly useful in water-based ink formulations. Lucifer yellow (H) dyes are often soluble in water and are comparatively stable and have hence been useful as biological stains (Nature, 292, 17-21, (1981)).
EMI9.1
The commercial Lucifer yellow dyes were H where R8 is any alkyl and X<+> represents a cation, necessary to balance the negative charge is useful for this invention The merits of this type of molecule and its luminescent properties have been disclosed (US 4891351) for use in thermal transfer applications.
EMI9.2

[0031] The stilbene class of dyes (Material 3) are useful for the present invention. These dyes are very commonly used commercially as optical brightners for paper stock (see Colourage 47-52, (1995) for an excellent review of fluorescent stilbene type lumiphores). For this invention X2 and/or Y2 can be any substituent or group that promotes absorption of this chromophore in the UV or short wavelength visible and subsequently emits light in the visible. Examples include but are not limited to halogens (Cl, I, etc.), alkyl (methyl, ethyl, butyl, isoamyl, etc.) which may be used to increase organic solubility, sulfonic acid and its derivatives which may be useful for increasing water solubility, carboxylic acid groups which be used for solubility but also as a position of oligomerization or polymerization. Also useful are amine derive substituents, which can be used to append groups for solubility purposes and polymerization but additionally may be used to manipulate the absorption characteristics. Stilbenes where X2 and Y2 are comprised of groups which allow for a donor and acceptor molecule in the same molecule are particularly useful for this purpose. In structures J and K, Z3, Z4, Z5 and Z6 represent any atoms that can be used to form a ring of any size or substitution with the proviso that the material is still luminescent. For structure K, it is noteworthy that Z5 and Z6 represent heteroaromatic nuclei, such as benzoxazolium,benzothiazolium,benzimdazolium,or their naphthalene

derivatives, which make these compounds highly fluorescent.
EMI10.1

[0032] Highly fluorescent amine heterocycles have recently been described in the academic literature and would be particularly useful for this invention. Material 4 contains several of the more recent discovered compounds described in the academic literature. The novel and highly fluorescent (phi SIMILAR 0.33) tetraphenylhexaazaanthracene (TPHA, L) is atmosphere stable and thermally stable up to 400 DEG C (see J. Am. Chem. Soc. 120, 2989-2990, (1998)and included references). Such properties would be extremely useful for encodement of data where archival stability expects to be an important issue. The diaminobipyridine compound M, was found to be highly fluorescent (phi SIMILAR 0.8)and have a substantial Stokes' shift (DELTA gamma em-abs SIMILAR 100nm), which are optical properties, that qualify these chromophores as preferred for this invention (for a literature ref. described (J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 613-617, (1996)). The betizimidazalones N are also highly fluorescent (phi SIMILAR 0.8) when incorporated into certain environments (see Tetahedron Letters, 39, 5239-5242, (1998) for a recent article describing the synthesis of similar compounds). The aromatic group (Ar)can be a simple phenyl or more intricate heteroaromatic groups (imidazolo, benzoxazolo, indole, etc.). Material 5 contains another general class of useful dyes for the application described in the present invention.
EMI11.1
Compounds O, P, and Q represent several classes of metallized dyes which are included in the scope of the present invention. Boron complexes such as compound (O) are very fluorescent, stable and easily synthesized from commercially available materials (a reference describing the merits of fluorescent boron complexes for biological usage see J. Am. Chem. Soc. 116, 7801-7803, (1994). X3 represents atoms necessary to form an aromatic or heteroaromatic ring, L1 and/or L2 could be halogens, ether or any other ligand which commonly has an affinity for boron metal. Bipyridyl metal complexes such as (P) are described in the academic literature as being luminescent (for a review of the general use of luminescent materials in sensors see Chem. Rev., 97, 1515-1566, (1997)). Due to the described optical properties is highly conceivable that such. complexes would be useful for the present invention. X3 could be an atom which form either an aromatic fused ring forming a phenanthroline complex or saturated ring which could restrict from rotation the bipyridyl functions. M1 represents any metal that would provide a luminescent complex (e.g. Ru or Re)or a metal which when complexed with the bipyridyl ligand quenches luminescence in a photographic manner. Compound (Q) represents the lanthanide complexes which have been described by others to be useful for thermal transfer imaging (US 5,006,503). Lanthanide metal complex dyes have UV absorbance and typically large Stokes' shifts.
EMI12.1

Dyes such as the phenyloxozolium compounds, generally depicted as in Material 6, are very fluorescent and have the added feature that the fluorescent signal is long lived (see Photochemistry and Photobiology, 66 4), 424-431,(1997)). When the R-groups represent donor (D) and acceptor (A)groups on the same molecule as depicted in structure S, then these materials possess superior luminescent properties. In fact the high fluorescence quantum yields (phi F SIMILAR 0.91) are obtained in certain solvent environments (see previous reference for an example).

[0033] The materials discussed in the previous examples absorbed light in either the UV or visible region of the electromagnetic spectrum. These materials have several advantages for use in the application described in the present invention. Often the materials are atmospherically stable, they are commercially available since they have been used extensively in non-photographic applications and finally good optical properties can been had (e.g. large Stokes' shifts, high fluorescence quantum yield (phi F, long excited state lifetimes tau . etc.). The materials in the next serious of examples absorb light in the IR and for the most part emit further into the IR. Since these materials emit beyond the absorption of the other possible colorants on articles, IR luminescent materials can be detected easier from background colorants. The next several materials are typical IR materials useful for this invention.
EMI13.1
Material 8 contains a general structure depicting a phthalocyanine or naphthalocyanine compound. Phthalocyanines are well known in the photographic industry(for a historic reference for these compounds and their basic luminescence properties see Molecular Luminescence: An International Conference., New York, W. A. Benjamin, 295-307, (1969)). They have been used in electroconductive applications, as absorber dyes for photothermographic printing and as colorants in inks (for a general reference see chapters 5 and 9 in Infared Absorbing dyes: Topics in Applied Chemistry., Edited by Masaru Matsuoka, New York, Plenum Press, 1990.. Several well known properties of the phthalocyanines and their extended analogs, naphthalocyanines, have high fluorescence efficiencies (see Dyes and Pigments, 11, 77-80, (1989)) for certain types and superior thermal (see Aust. J. Chem., 27, 7-19, (1974))and light stability (for a recent disclosure see Dyes and Pigments, 35, 261-267, (1997). These properties make these materials ideal for storage of large data amounts for extended periods as described in this invention. Compound T depicts a general structure of a phthalocyanine or naphthalocyanine. X5, X6, X7 and X8 represent atoms necessary to form a ring. The ring is often aromatic or heteroaromatic such as phenyl, 1,2-fused naphthyl, 1,8-fused naphthyl or larger fused polyaromatics such as fluoroanthrocyanine. The rings may be substituted in any way in the spirit of this invention provided that the materials is still luminescent. In fact differential substitution can be used to attenuate the physical properties (e.g. light stability and solubility) or enhance the optical

properties of a material (e.g. Fluorescence efficiency or Stokes' shift).The rings may contain functional groups through which oligomerization can be accomplished. The (X5-8)-groups may be the same or different leading to symmetrical or unsymmetrical materials respectively. The metal atom (M2)can be any metal with the proviso that it allows for luminescent materials. The metal(M2) can also represent two hydrogen atoms, these materials are usually referred to as "non-metallized" (na)phthalocyanines. Some metals can possess additional "axial" ligands (e.g. Al and Si)which are useful for appending additional functional groups to alter the properties of the dyes. Additionally these groups prevent chromophore aggregation which may perturb the luminescent properties of the chromophores. These ligands also useful points of attachment for oligerimerize these materials (see Thin Solid Films, 299,63-66, (1997)) or to create dendrimers (see Angew. Chem. Int. Ed. 37(8), (1092-1094), (1998). A related class of materials is depicted in material 9. Compound U is classified as a "sub"-phthalocyanine (see for a lead article on the synthesis and properties of these materials J. Am. Chem. Soc. 118, 2746-2747,(1996)). As for the phthalocyanines these materials are very fluorescent (phi SIMILAR 0.80). In fact these materials are useful in preparing unsymmetrical phthalocyanines. The sub-naphthalocyanines with the proper substitution can absorb in the near IR and have Stokes' shift comparable if not larger than the analogous naphthalocyanines.

EMI14.1

The group L2, like similar "axial substituents on phthalocyanines these groups may be useful for modifying the properties of the materials. Also like phthalocyanines these groups are expected to prevent chromophore aggregation which may perturb the luminescent properties of the chromophores.

EMI15.1

Cyanines such as depicted in structure V are luminescent and useful for this invention. In the above structure n could be 0 or any integer (e.g. 1-4) and A is a group that is appended to the central chain carbon or atom. The group A, can be any alkyl, aromatic or heteroaromatic group. A can be any group with the proviso that the dye is still luminescent. Y2 and Y3 could be independently one of the following groups: N, O, S, Se, or Te, additional C(alkyl)2 which forms the indole nucleus, well recognized by anyone skilled in the art as an indole ring. Additionally when Y2 or Y3 is nitrogen then it is substituted with an appropriate group, forming what is recognizable as an imidazolium ring by any skilled in the art. Z6 and Z7 represent atoms necessary for forming a saturated aromatic or unsaturated non-aromatic ring. The ring so formed could be phenyl, naphthyl or any other fused aromatic. Likewise the ring could be any aromatic or non-aromatic heteroatom containing ring (e. g. pyridyl, quinoyl, etc.) R12 or R13 represent any of the possible nitrogen substituents well known by any skilled in the art. For example R12 or R13 may be independently saturated substituted or unsubstituted alkyl (e.g. methyl, ethyl, heptafluorobutyl, etc.)or non-saturated alkyl (vinyl, allelic, acetylinic). R12 and R13 may also be

charged groups (cationic, anionic or both). In cases where the R12 and or R13 are charged and a net charge exists on the dye, it is obvious to anyone skilled in the art, that there exist a combination of counterions to balance the charge. For example if R12 and R13 are both sulfoalkyl the net charge on the chromophore may be -1 and hence would be charge balanced with an appropriate cation (e. g. Na+, K+, triethylammonium, etc.) Likewise if R12 and R13 are simple uncharged alkyl groups such methyl, then the dye may have a net +1 charge and hence have to be charge balanced with a negative anion (e. g. perfluorobutyrate, I-,BF4-, etc.). R12 and R13 could be groups necessary to incorporate the material in an oligomer or polymer. The dye may be incorporated into the polymer backbone or be pendant. Additionally the polymer may incorporate this material by non-covalent forces (charge-charge interactions, encapsulation, etc.). Long chain cyanines are often bridged. It is known that such bridging
EMI16.1
has a stabilizing effect on cyanine dyes and stability is a preferred embodiment here such dyes are preferred. The bridge could be any saturated structure of any size, preferably 5, 6, 7 membered. Such ring may be fuctionalized with the usual groups alkyl (e.g. methyl, t-butyl) carboxlic acid (and its derivatives),sulfonic acids (and its derivatives) halogen, aromatic and heteroaromatic. Group B could be the usual chain substituents, halogen (preferable Cl), phenyl, heteroaryl (e. g. furyl, thienyl, etc.), ethereal (e. g. ethoxy, phenoxy, benzyloxy), or barbiturate, mercapto (e. g. thiophenoxy, thiobenzyloxy, etc.), amino (e. g. anilino, etc.). B1 could represent a point of attachment for oligomerization or polymerization. It is noted that m represents an integer from 1-3 as dyes containing such bridging are well known in the art. Z groups represent atoms necessary to for fused rings. Each Z group represents any ring which allows these dyes to be luminescent. Y4 and Y5 represent atoms necessary to form the typical dye nuclei and could anything which allows the material to be luminescent. Material 12 illustrates another useful feature. That is X1 and X2 represent the atoms necessary to for a ring from the nitrogen atom of the hetero-nucleus to the chromophore chain. Typically forming a 5-member or six member ring. Ridigization of chromophores as depicted in materials 11 and 12 is known to enhance the luminescence.
EMI17.1
Another well known class of luminescent materials is depicted in material 13. This class of materials are known as squaraine dyes or squarylium dyes. The use of organic solubilized squaraines for antihalation protection in IR sensitive AgX applications has been described (WO 96/35142). These dyes have been also been disclosed for use as IR absorbing elements in laser addressable imaging elements (EP 0764877A1).
EMI17.2

[0034] Squaraine dyes are well known to have good thermal stability, another preferred feature for any material of this invention. Z12 and Z13 independently represent any substituted aromatic or heteroaromatic nucleus. Typical aromatic nuclei include phenyl, naphthyl, pyrrylium, thiopyrrylium, or any other group which provides that the material is luminescent or absorbs a wavelength in the IR or UV region of the spectrum. Heteroaromatic rings could be but not limited to benzoxazolium, benthiazolium, quinoline or any other group which provided that the material is luminescent. It is also noteworthy to mention that the center ring does not have to feature the negative charge oxygen (O-). In fact squaraines where the central chain atom is either carbon (US 5,227,499) and nitrogen (US 5,227,498) have been disclosed.

[0035] Another class of IR materials are illustrated in material 14 (for a reference describing the merits of using squaraine and croconium dyes in optical recording materials see Sensors and Actuators B, 38-39, 202-206 (1997) and Sensors and Actuators B, 38-39, 252-255 (1997). The croconium dyes like squaraines are well known to have good thermal stability, another preferred feature for any material of this invention. Z12 and Z13 indenpently represent any substituted aromatic or heteroaromatic nucleus. Typical aromatic nuclei include phenyl, naphthyl, any other group which provided that the material is luminescent. pyrrylium, thiopyrrylium. Heteoaromatic includes but not limited to benzoxazolium, benthiazolium, quinoline or any other group which provided that the material is luminescent.
EMI18.1

[0036] The materials described hence forth have intrinsic luminescent properties. However materials are not intrinsically luminescent but become so after an activation step can be used in the practice of this invention. The art is plentiful of examples of materials which fit this description. Materials 15, 16, and 17 represent three of the more common materials. Other materials exist and respective methods for generating them are known. Generally these materials are considered useful for this invention if a luminescent material is the result of an activation step. Some of the most common activating steps include the use of light (the materials are referred to as "photochromic"), a chemical (usually some oxidant to oxidize a "leuco" dye),heat (e. g. thermographic),a reaction with another agent (e. g. a coupler with a photographic developer)or by non-covalent interaction between two or more agents often referred to as "host-guest or molecular recognition (e.g. metal complexation, chromophore-chromophore interactions, coupler-developer reaction. etc.).
EMI19.1

[0037] Equation 1 depicts the photo-conversion of a material into a material with additional "eximer fluorescence" (J. Chem.Soc.Chem. Commun., 591 (1992)). The process uses light to generate a new material which could be easily a luminescent

material. In the above example a second point relevant to this patent is illustrated, that is, that a second stimulus (heat in the above example) may be used to reverse a material from a colored (or luminescent) state to a colorless (or non-luminescent) state. It is in the spirit of the invention that the encodement may not necessarily be due to the luminescent material directly but may be due to its removal from a luminescent background.
EMI20.1

[0038] Equation 2 shows another type of activation of a material (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36 (24),2817-2819, (1997)). A material (or its luminescence) may be "turned on" or "off" with redox chemistry. The oxidation may come about by simple post-coating reaction with a molecular oxidant or a more complicated photographic process (generation of an oxidized color developer). Equation 2 also illustrates the possibility of a reversible system.

[0039] Equation 3 illustrates yet another possible way of generating a luminescent compound. This process involves the selective complexation ("molecular recognition" or "host-guest") of one non-luminescent component (dye-ligand) by another (Cu<2+> ion) to in this case convert the material to a luminescent material(Angew. Chem. Int. Ed. 37,772-773, (1998)). This example shows the formation of a new material without the possibility for reversal. However it is well known that molecular recognition can be used to form a transient luminescent species that can be reverted back to the non-luminescent material(see the following recent reference in the literature J. Mater. Chem., 8 (6), 1379-1384, (1998)). For completion it is also acknowledged that a luminescent material could be convened to a non-luminescent material to for the encodement. The mechanisms by which these materials luminesce or do not luminesce and their physical attributes have been thoroughly reviewed (Chem. Rev., 97, 1515-1564, (1997)). The materials and methods for generating luminescence described within this reference are useful in the practice of this invention. This invention however pertains to the use of these materials for encodement of data, in particular large data blocks, on articles.
EMI21.1
Specific materials that can be used in this invention include:
EMI22.1

<tb><TABLE> Columns=14
<tb>
<tb>Head Col 1: Compound
<tb>Head Col 2: R1
<tb>Head Col 3: R2
<tb>Head Col 4: R3
<tb>Head Col 5: R4
<tb>Head Col 6: R5
<tb>Head Col 7: R6

```
<tb>Head Col 8: R7
<tb>Head Col 9: R8
<tb>Head Col 10: X
<tb>Head Col 11: Y
<tb>Head Col 12: M
<tb>Head Col 13: L
<tb>Head Col 14: L'
<tb>I-
1<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SE
P>Al<SEP>Cl<SEP>-
<tb>I-
2<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SE
P>Al<SEP>OR
<a>
<SEP>-
<tb>I-
3<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SE
P>H2<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
4<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SE
P>Si<SEP>Cl<SEP>Cl
<tb>I-
5<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SE
P>Si<SEP>OH<SEP>OH
<tb>I-
6<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SE
P>Si<SEP>OR
<a>
<SEP>OR
<a>

<tb>I-
7<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SE
P>Mg<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
8<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SE
P>Zn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
9<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SE
P>Mn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
10<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<S
EP>Eu<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
11<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<S
EP>Yb<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
12<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<S
EP>Sn<SEP>-<SEP>-
```

<a> R could be any substituted alkyl (methyl, ethyl, n-butyl,t-butyl, isoamyl etc...), any substituted silyl group (e.g. trimethylsilane, tributylsilane, trichlorosilane, triethoxysilane, etc...) or any grou that could be used to make the above compounds

oligomeric or prevent dye aggregation)

```
<tb></TABLE>
EMI23.1

<tb><TABLE> Columns=14
<tb>
<tb>Head Col 1: Compound
<tb>Head Col 2: R1
<tb>Head Col 3: R2
<tb>Head Col 4: R3
<tb>Head Col 5: R4
<tb>Head Col 6: R5
<tb>Head Col 7: R6
<tb>Head Col 8: R7
<tb>Head Col 9: R8
<tb>Head Col 10: X
<tb>Head Col 11: Y
<tb>Head Col 12: M
<tb>Head Col 13: L
<tb>Head Col 14: L'
<tb>I-
13<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
EP>Al<SEP>Cl<SEP>-
<tb>I-
14<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
EP>Al<SEP>OR
<a>
<SEP>-
<tb>I-
15<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
EP>H2<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
16<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
EP>Si<SEP>Cl<SEP>Cl
<tb>I-
17<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
EP>Si<SEP>OH<SEP>OH
<tb>I-
18<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
EP>Si<SEP>OR
<a>
<SEP>OR
<a>

<tb>I-
19<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
EP>Mg<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
20<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
EP>Zn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
21<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
```

EP>Mn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
22<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
EP>Sn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
23<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>NH<SEP>CH<S
EP>Eu<SEP>-<SEP>-
<tb>I-
24<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<S
EP>Yb<SEP>-<SEP>-
<a>R could be any substituted alkyl (methyl, ethyl, n-butyl,t-butyl, isoamyl etc...), any substituted silyl group (e.g. trimethylsilane, tributylsilane, trichlorosilane, triethoxysilane, etc...) or any gro that could be used to make the above compounds oligomeric or prevent dye aggregation)

<tb></TABLE>
EMI24.1

<tb><TABLE> Columns=14
<tb>
<tb>Head Col 1: Compound
<tb>Head Col 2: R1
<tb>Head Col 3: R2
<tb>Head Col 4: R3
<tb>Head Col 5: R4
<tb>Head Col 6: R5
<tb>Head Col 7: R6
<tb>Head Col 8: R7
<tb>Head Col 9: R8
<tb>Head Col 10: X
<tb>Head Col 11: Y
<tb>Head Col 12: M
<tb>Head Col 13: L
<tb>Head Col 14: L'
<tb>I-25<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-
><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Al<SEP>Cl<SEP>-
<tb>I-26<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-
><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Al<SEP>OR
<a>
<SEP> -
<tb>I-27<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-
><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>H2<SEP>-<SEP>-
<tb>I-28<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-
><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Si<SEP>Cl<SEP>Cl
<tb>I-29<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-
><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Si<SEP>OH<SEP>OH
<tb>I-30<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-
><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Si<SEP>OR
<a>
<SEP>OR
<a>

<tb>I-31<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Mg<SEP>-<SEP>-
<tb>I-32<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Zn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-33<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Mn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-34<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Eu<SEP>-<SEP>-
<tb>I-35<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Sn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-36<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>SO3<-><SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Yb<SEP>-<SEP>-
<a> R could be any substituted alkyl (methyl, ethyl, n-butyl,t-butyl, isoamyl etc...), any substituted silyl group (e.g. trimethylsilane, tributylsilane, trichlorosilane, triethoxysilane, etc...) or any gro that could be used to make the above compounds oligomeric or prevent dye aggregation)

<tb></TABLE>
EMI25.1

<tb><TABLE> Columns=14
<tb>
<tb>Head Col 1: Compound
<tb>Head Col 2: R1
<tb>Head Col 3: R2
<tb>Head Col 4: R3
<tb>Head Col 5: R4
<tb>Head Col 6: R5
<tb>Head Col 7: R6
<tb>Head Col 8: R7
<tb>Head Col 9: R8
<tb>Head Col 10: X
<tb>Head Col 11: V
<tb>Head Col 12: M
<tb>Head Col 13: L
<tb>Head Col 14: L'
<tb>I-37<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Al<SEP>Cl<SEP>-
<tb>I-38<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>H2<SEP>-<SEP>-
<tb>I-39<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>1-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Al<SEP>OR
<a>
<SEP>-
<tb>I-40<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Si<SEP>Cl<SEP>Cl
<tb>I-41<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Si<SEP>OH<SEP>OH
<tb>I-42<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Si<SEP>OR

<a>
<SEP>OR
<a>

<tb>I-43<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Mg<SEP>-<SEP>-
<tb>I-44<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Zn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-45<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Mn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-46<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Yb<SEP>-<SEP>-
<tb>I-47<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Sn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-48<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Eu<SEP>-<SEP>-
<a> R could be any substituted alkyl (methyl, ethyl, n-butyl, t-butyl, isoamyl etc...), any substituted silyl group (e.g. trimethylsilane, tributylsilane, trichlorosilane, triethoxysilane, etc...) or any gro that could be used to make the above compounds oligomeric or prevent dye aggregation)

<tb></TABLE>
EMI26.1

<tb><TABLE> Columns=14
<tb>
<tb>Head Col 1: Compound
<tb>Head Col 2: R1
<tb>Head Col 3: R2
<tb>Head Col 4: R3
<tb>Head Col 5: R4
<tb>Head Col 6: R5
<tb>Head Col 7: R6
<tb>Head Col 8: R7
<tb>Head Col 9: R8
<tb>Head Col 10: X
<tb>Head Col 11: Y
<tb>Head Col 12: M
<tb>Head Col 13: L
<tb>Head Col 14: L'
<tb>I-49<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Al<SEP>Cl<SEP>Cl
<tb>I-50<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Al<SEP>OH<SEP>OH
<tb>I-51<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Al<SEP>OR
<a>
<SEP>OR
<a>

<tb>I-52<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Si<SEP>Cl<SEP>Cl
<tb>I-53<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Si<SEP>OH<SEP>OH
<tb>I-54<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Si<SEP>OR
<a>
<SEP>OR
<a>

<tb>I-55<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Mg<SEP>-<SEP>-
<tb>I-56<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Zn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-57<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Mn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-58<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Eu<SEP><SEP>-
<tb>I-59<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Sn<SEP>-<SEP>-
<tb>I-60<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>t-butyl<SEP>H<SEP>N(Me)2<SEP>CH<SEP>Yb<SEP>-<SEP>-
<a> R could be any substituted alkyl (methyl, ethyl, n-butyl, t-butyl, isoamyl etc...), any substituted silyl group (e.g. trimethylsilane, tributylsilane, trichlorosilane, triethoxysilane, etc...) or any gro that could be used to make the above compounds oligomeric or prevent dye aggregation)

<tb></TABLE>
EMI27.1
wherein n=any interger and the linkage depicts formation of any polyester
EMI28.1
wherein n=any interger and the linkage depicts formation of any polyester
EMI29.1

<tb><TABLE> Columns=10
<tb>
<tb>Head Col 1: Compound
<tb>Head Col 2: R1
<tb>Head Col 3: R2
<tb>Head Col 4: R3
<tb>Head Col 5: R4
<tb>Head Col 6: X
<tb>Head Col 7: Y
<tb>Head Col 8: M
<tb>Head Col 9: L
<tb>Head Col 10: L'
<tb>II-1<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Al<SEP>Cl<SEP>-
<tb>II-2<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>H2<SEP>-<SEP>-

```
<tb>II-3<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Al<SEP>OR
<a>
<SEP>OR
<a>

<tb>II-
4<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Si<SEP>Cl<SEP>Cl
<tb>II-
5<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Si<SEP>OH<SEP>OH
<tb>II-6<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Si<SEP>OR
<a>
<SEP>OR
<a>

<tb>II-7<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Mg<SEP>-<SEP>-
<tb>II-8<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Zn<SEP>-<SEP>-
<tb>II-9<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Mn<SEP>-<SEP>-
<tb>II-10<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Eu<SEP>-<SEP>-
<tb>II-11<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Sn<SEP>-<SEP>-
<tb>II-12<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>CH<SEP>CH<SEP>Yb<SEP>-<SEP>-
<a> R could be any substituted alkyl (methyl, ethyl, n-butyl, t-
butyl, isoamyl etc. any substituted silyl group (e.g.
trimethylsilane, tributylsilane, trichlorosilane triethoxysilane,
etc...) or any group that could be used to make the above
compounds oligomeric or prevent dye aggregation).

<tb></TABLE>
EMI30.1

<tb><TABLE> Columns=10
<tb>
<tb>Head Col 1: Compound
<tb>Head Col 2: R1
<tb>Head Col 3: R2
<tb>Head Col 4: R3
<tb>Head Col 5: R4
<tb>Head Col 6: X<a>
<tb>Head Col 7: Y<a>
<tb>Head Col 8: M
<tb>Head Col 9: L
<tb>Head Col 10: L'
<tb>II-
1<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Al<SEP>Cl<SEP>-
<tb>II-2<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>H2<SEP>-
<SEP>-
<tb>II-3<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Al<SEP>OR
<a>
<SEP>OR
<a>

<tb>II-
4<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Si<SEP>Cl<SEP>Cl
<tb>II-
```

5<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Si<SEP>OH<SEP>OH
<tb>II-6<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Si<SEP>OR
<a>
<SEP>OR
<a>

<tb>II-7<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Mg<SEP>-
<SEP>-
<tb>II-8<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Zn<SEP>-
<SEP>-
<tb>II-9<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Mn<SEP>-
<SEP>-
<tb>II-10<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Eu<SEP>-
<SEP>-
<tb>II-11<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Sn<SEP>-
<SEP>-
<tb>II-12<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>H<SEP>COR<SEP>COR<SEP>Yb<SEP>-
<SEP>-
<a> R could be any substituted alkyl (methyl, ethyl, n-butyl, t-butyl, isoamyl etc. any substituted silyl group (e.g. trimethylsilane, tributylsilane, trichlorosilane triethoxysilane, etc...) or any group that could be used to make the above compounds oligomeric or prevent dye aggregation).

<tb></TABLE>
EMI31.1

EMI32.1

EMI33.1

EMI34.1

EMI35.1

EMI36.1

EMI37.1

EMI38.1

EMI39.1

[0040] The methods of applying the invisible material on an article can be any digital imaging mechanism, such as printing, including inkjet, direct thermal or thermal transfer printing, electrophotography, molecular recognition, thermal, or light induced chemical reaction, such as oxidant, reductant or metal complexation, of leuco dyes. Other methods include commercial color imaging systems, such as Cycolor TM system available from Cycolor Inc., 8821 Washington Church Road, Miamisburgh, Ohio 45342 and microcapsules (cyliths) containing colored dyes are selectively imagewise exposured with sequential red, green and blue light. The light initiates the hardening of the shell of the exposed bead rendering them resistant to destruction during the processing step. During the processing step the beads are compressed and the non-hardened beads are crushed releasing their colored dye which is the complimentary to the exposure color (red/cyan, green/magenta, blue/yellow). A discussion on methods of applying a material to a surface can be found in "Imaging Processes and Materials", chapter 1, Neblette's, 8<th> ed., Van Nostrand Reinhold, 1989.

[0041] In the following examples inkjet and thermal dye transfer methods were chosen as the methods to apply the luminescence materials digitally on various supports.

Inkjet method

[0042] The concentration of the invisible material in the ink solution can be 0.005% SIMILAR 1% by weight, preferably 0.01% SIMILAR 0.1% by weight. A suitable surfactant such as surfynol TM 465 surfactant (an ethoxylated dialcohol surfctant sold by Air Products and Chemicals, Inc.)can be added at 0.5%-2% by weight, with the presence of 2-10% glycerol, 2-10% diethyleneglycol, 2-10% propanol, and 0%-2% triethanolamine. Commercial inkjet printers such as HP690C or Epson Stylus Color 200 was used for the testing, with the printing resolution of 300 or 360 dpi. Either stepwedge files or 2-D bar-code encoding compressed sound file can be printed digitally onto various supports at the visual reflection density of 0.01-0.3, preferably 0.05-0.1.

Thermal dye transfer method

[0043] An assemblage of thermal dye transfer such as described in US 4,839,336 can be used. This assemblage comprises: (a) a dye-donor element that contains the invisible material, (b) a dye-receiving element which is in a superposed relationship with the dye-donor element so that the dye-layer of the donor element is in contact with the dye-image receiving layer of the receiving element.

[0044] The above assemblage comprising these two elements may be preassembled as an integral unit when a single luminescent dye material is transferred. This can be done by temporarily adhering the two elements together at their margins. After transfer, the dye-receiving element is then peeled apart to reveal the dye transfer image.

[0045] When a luminescent image was generated on top of a three-color thermal transferred image, dye-donor elements containing cyan, yellow and magenta dyes are used similar to that disclosed in U. S. Pat. 4,839,336. The assemblage is formed first on three occasions during the time when heat is applied by the thermal printing head. After the first dye is transferred , the elements are peeled apart. A second dye-donor element is then brought in register with the dye-receiving element and the process repeated. The third color is obtained in the same manner to generated a three-color thermal transferred image. Finally, the dye-donor element containing the luminescent material was transferred on top of the said three-color image to form a 2D bar-code file that encodes the compressed information such as sound associated with the three-color image. More than one dye donor sheet containing different luminescent materials can also be used and multiple luminescent 2D bar-code images can be transferred consecutively.

[0046] The luminescent material in the dye-donor element is dispersed in a polymer binder such as a cellulose derivatives, e. g., cellulose acetate hydrogen phthalate, cellulose acetate propionate, cellulose acetate butyrate, cellulose triacetate or any of the materials described in U. S. Pat. No. 4,700,207. The binder may be used at a coverage of from 0.1 to 5 g/m<2>, and the luminescent material can be used at a coverage of from 0.02 to 0.2 g/m<2>. The support for dye-donor element in this invention can be any material that is dimensionally stable and can withstand the heat of the thermal printing heads. Such materials include polyesters such as poly(ethylene terephthalate); polyamides; polycarbonates; cellulose esters such as cellulose acetate; fluorine polymers such as polyvinylidene fluoride or poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene); polyethers such as polyoxymethylene,; polyacetals; polyolefins such as polystyrene, polyethylene, polypropylene or methylpentane polymers; and polymides such as polymideamides and polyetherimides. The support generally has a thickness of from 2 to 30 ?m. It may also be coated with a subbing layer, if desired, such as those materials described in U. S. Pat. No. 4,695,288.

[0047] The reverse side of the dye-donor element may be coated with a slipping layer to prevent the printing head from sticking to the dye-donor element. Such a slipping layer would comprise a lubricating material such as a surface active agent, a liquid lubricant, a solid lubricant or mixtures thereof, with or without a polymeric binder. Preferred lubricating materials include oils or semicrystalline organic solids that melt below 100 DEG C such as poly(vinyl stearate), beeswax, perfluorinated alkyl ester polyethers, poly(caprolactone), silicone oil, poly(tetrafluoroethylene), carbowax, poly(ethylene glycols). Suitable polymeric binders for the slipping layer include poly(vinyl alcohol-cobutyral), poly(vinyl alcohol-co-acetal), poly(styrene), poly(vinyl acetate), cellulose acetate butyrate, cellulose acetate propionate, cellulose acetate or ethyl cellulose. The amount of the lubricating is generally in the range of 0.001 to 2 g/m<2>. In the presence of a polymeric binder, the lubricating material is present in the range of 0.01 to 50 weight

%, preferably 0.5 to 40, of the polymer binder employed.

[0048] The dye receiving element that is used with the dye-donor element of the invention usually comprise a support having thereon a dye imaging-receiving layer. The support may be transparent film such as a poly(ether sulfone), a polymide, a cellulose ester such as cellulose acetate, a poly(vinyl alcohol-co-acetal) or a poly(ethylene terephthalate). The support for the dye receiving element may also be reflective such as baryta-coated paper, polyethylene-coated paper, white polyester (polyester with white pigment incorporated therein), an ivory paper, a condenser paper or a synthetic paper such as duPont Tyvek TM . The dye-image receiving layer may comprise, for example a polycarbonate, a polyurethane, a polyester, polyvinyl chloride, poly(styrene-co-acrylonitrile), poly(carprolactone) or mixtures thereof. The dye image receiving layer may be present in the amount of 1 to 5 g/m<2>.

[0049] As noted above, one of the intention of the invention are to use dye thermal transfer method to form a luminescent transfer bar-code image over a blank support or a three-colored thermal transfer image. Such a process comprise imagewise-heating a dye-donor element as described above and transferring a luminescent dye image to a dye-receiving element to form the luminescent image. The dye-donor element of the invention may used in sheet form or in a continuous roll or ribbon which may contain only the luminescent material or may have alternating areas of other image dyes such as sublimable cyan and/or magenta and/or yellow and the luminescent material. Such image dyes are disclosed in U. S. Pat. Nos. 4,541,830; 4,698,651; 4,695,287; 4,701,439, the disclosures of which are hereby incorporated by references. Thus, luminescent image (at least one) over one- two-, three- or higher number color elements are included in this invention.

[0050] Thermal printing heads which can be used to transfer dye from the dye-donor elements for the invention are available commercially. There can be employed, for example, a Fujitsu Thermal Head (FTP-040 MCSOO1), a TDK thermal head F415 HH7-1089 or a Rohm Thermal Head KE 2008-F3.

[0051] The playback device is preferably a digital hand held wand reader or a digital camera with engineered to operate in a dual role as a playback device. The sensor of this device could have integrated CCD or CMOS technology with a LED illumination source, decoding software and chips. One example of such a device would also have the mechanism to playback the file as an analog sound file. Descriptions of such devices can be found in commonly assigned copending EPO applications 98202964.7, 98203451.4 and 98203486.0.

[0052] Printing of data and application of a printed transferable support in accordance with this invention is shown in the drawing. In Fig. 1A a blank sheet 1 is fed through an ink-jet printer 2 and a dot pattern 3 is printed on the sheet.

[0053] In Fig. 1B, a blank sheet 4 is fed through an offset printer 4, having an ink reservoir 6, an inking roller 7 and print roller 8. A dot pattern 9 is printed on the sheet.

[0054] Fig. 2 shows a sheet 10 printed with a dot pattern 11 being peeled off a backing layer 12.

[0055] Fig. 3 shows applying a sheet 13 having a dot pattern over an entire surface thereof and adhesive layer on the opposite surface to an article 14.

[0056] The following examples illustrate the transferable support and advantages of the invention. In examples 1-4 materials used for printing visible codes on the intermediate supports were simple commercial black printing inks. The ink-jet printed codes were generated using HP deskjet (550) or Epson Stylus Color 200 type printers. The intermediate supports were commercial grade Kodak Photographic Quality paper, HP premium transparency media, or

[0057] In examples 5-10 the following dyes were used:

Dye 1 polymeric aluminum phthalocyanine dye (commercially available from Eastman Chemical as NIRF ink solution).
Dye 2
EMI44.1

Dye 3
EMI45.1

Dye 4
EMI45.2

Dye 5
EMI45.3

Dye 6
EMI46.1

Dye 7
EMI46.2

Dye 8
EMI46.3

Example 1

[0058] A sound file which had been previously recorded and convened to a digital "musical instrument data interface (midi)" code and then compressed using the ZIP protocol was jet printed on an intermediate sticker-type support as a 2-D barcode generated using Paperdisk software(trademark Cobblstone Software, Lexington, Ma). The intermediate support was peeled from its backing and appended to a photograph. The data was abstracted from the print by using a Kodak Digital Science PhotoDoc Color Scanner (Eastman Kodak Company, Rochester, New York), Paperdisk to reconvert the barcode to the midi file which was played back using ZCakewalk Home Studio 7, software (Twelve Tone Systems Inc., Cambridge, Massachusetts).

Example 2

[0059] A sound file which had been previously recorded and converted to a digital "musical instrument data interface (midi)" code and ten compressed using the ZIP protocol was jet printed on an intermediate transparent support as a 2-D barcode generated using Paperdisk software . The intermediate support was applied to a photograph using ordinary transparent tape. The data was abstracted from the print by using a Kodak photodoc scanner, Paperdisk to reconvert the barcode to the midi file which was played back using ZCakewalk Home Studio 7.

Example 3

[0060] A invisible voice file which had been previously recorded and converted to a digital tile using Paperdisk software and was jet printed on an intermediate sticker-type. The intermediate support was applied to an upright support which was representative of a wall. The data was abstracted from the print by using the technique previously disclosed (a Kodak digital camera, Paperdisk to reconvert the barcode to the midi file which was played back using ZCakewalk Home Studio 7).

Example 4

[0061] A data pattern was generated using Paperdisk software (trademark Cobblstone Software, Lexington, Ma). Next the data pattern was then converted into a page often redundant patterns using software, commercially available as, LabelPro (trademark of Avery Dennison Corporation, Diamond Bar Ca. 91765). The page was then printed onto a sheet of clear labels media (also available from Avery Dennison Corporation as sold as Clear Shipping Labels 8663, 2"x4" type) using materials which when ink jet printed was near invisible to the naked eye. The labels (transferable support) were then applied to a final articles as follows:

a) a label with the invisible file was applied to the front surface of a three color photographic print. The underlying image was not obscured by the sticker,
b) a label with the invisible file was applied to the backside of a transparent health imaging transparent support,
c) a label with the invisible file was applied to the backside of a full color photographic print. The application of the invisible pattern was not detrimental to the normal viewing of the three color image on the opposite side of the support
d) a label with the invisible file was applied a wall,
e) a label with the invisible file was applied a computer,
f) a label with the invisible file was applied to a greeting card,
g) a label with the invisible file was applied a pane glass window,
h) a label with the invisible file was applied an photographic album intermediate sheet,
i) a label with the invisible file was applied a wax laminated photographic print,
j) a label with the invisible file was applied an inkjet print, and
k) a label with the invisible file was applied to a thermal print.

Example 5

[0062] 1.5 g of stock solution of ink containing a near-IR dye (dye 1, 0.06% by weight,) commercially available from Eastman Chemical Company as a NIRF TM ink (PM19599) was diluted with 13.5 g of solution containing surfynol TM 465 (from Air Product), glycerol, diethyleneglycol, propanol and distilled water so that the final concentration of dye 1 is 0.006% by weight and 1% surfynol 465, 5% glycerol, 4% diethyleneglycol and 5% propanol. The resulted ink solution was filled into a refillable inkjet cartridge. A step image and a 2D bar-code image which represents a compressed sound file encoding 6 seconds of sound information were printed on sticker print paper with a HP 690C inkjet printer at 300 dpi resolution.

[0063] The step image was used to evaluate the dye spectroscopic characteristics such as reflection and fluorescence properties. The reflection spectra were obtained with the HP Lambda 19 UV/Vis/NIR spectrometer with an integrating sphere using an aperture mask to allow only the coated area of the paper be measured. The fluorescence spectra was obtained with a SPEX Fluo-2 fluorometer equipped with an IR detector at room temperature. The luminescent image printed was invisible to human eye under normal viewing conditions and can be transferred to other objects easily.

Example 6

[0064] An element similar to that of Example 5 was prepared except that the fluorescent dye is a UV-absorbing, visible fluorescing dye (dye 2), and that the final concentration of dye 2 is 0.1% by weight in the ink solution. The luminescent image printed was invisible to human eye under normal viewing conditions and can be transferred to other objects easily.

Example 7

[0065] A) An element similar to that of Example 5 was prepared except that the fluorescent dye is a visible-absorbing, visible fluorescing dye (dye 3), and that the final concentration of dye 3 is 0.01% by weight in the ink solution. The luminescent image printed was invisible to human eye under normal viewing conditions and can be transferred to other objects easily.

Example 8

[0066] A) An element similar to that of Example 5 was prepared except that the fluorescent dye is a infrared-absorbing, infrared fluorescing dye (dye 4, a cyanine dye), and that the final concentration of dye 4 is 0.01% by weight in the ink solution. The luminescent image printed was invisible to human eye under normal viewing conditions and can be transferred to other objects easily.

Example 9

[0067] A) An element similar to that of Example 5 was prepared except that two fluorescent inks (one contains an UV-absorbing, visible fluorescent dye, dye 2, the other contains an infrared absorbing, infrared fluorescent dye, dye 4) and that the final concentration of dye 2 and dye 4 are 0.1% and 0.01% by weight in the ink solutions, respectively. Two different luminescent 2D bar-codes (partially or completely overlap with each other) representing different compressed sound information were generated consecutively on a a sticker print paper instead of the glossy inkjet paper. The luminescent image printed was invisible to human eye under normal viewing conditions and can be transferred to other objects easily.

Example 10

[0068] A) An element similar to that of Example 5 was prepared except that two fluorescent inks (one contains a near infrared-absorbing, near infrared fluorescent dye, dye 1, the other contains an infrared absorbing, infrared fluorescent dye, dye 4) and that the final concentration of dye 1 and dye 4 are 0.006% and 0.01% by weight, respectively, in the ink solutions. Two different luminescent 2D bar-codes (partially or completely overlap with each other) representing different compressed sound information were generated consecutively on a sticker print paper instead of the glossy inkjet paper. The luminescent image printed was invisible to human eye under normal viewing conditions and can be transferred to other objects easily.

Claims:

1. A transferable support comprising a substantially flat sheet having on a surface thereof encoded data in the form of dot code or two-dimensional bar code wherein the data is capable of being read by a sensor.

2. A transferable support in accordance with claim 1, wherein the flat sheet has an adhesive, preferably a self-adhesive, on the surface of the sheet opposite the surface having the encoded data.

3. A support in accordance with claim 1, wherein the material comprising the data is invisible to the eye under normal viewing conditions.

4. A support in accordance with claim 1, wherein the flat sheet is transparent and preferably comprises a plastic sheet.

5. A support in accordance with claim 1, wherein the flat sheet is non-transparent and preferably comprises paper.

6. A method of preparing a support which comprises applying to substantially flat sheet, encoded data comprising a material capable of being detected by a sensor, wherein the data preferably is applied in the form of a dot code or a two-dimensional bar code.

7. A method in accordance with claim 6, wherein the data is applied by ink-jet printing or thermal transfer, or applied in the form of a leuco dye which is developed by light, by heat, by an oxidant, by a reductant, by metal complexation, by molecular recognition.

8. An object having affixed to a surface thereof a support comprising a substantially flat sheet having on a surface thereof encoded data in the form of dot code or two-dimensional bar code wherein the data is capable of being read by an sensor.

9. An object in accordance with claim 8, which is a photograph, a wall, a glass object, a ceramic object or a fabric article.

10. A method of applying data to an object which comprises applying to the surface of the object a support comprising comprising a substantially flat sheet having on a surface thereof encoded data in the form of dot code or two-dimensional bar code which is capable of being read by an sensor.